

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADRIELLY NASARIO MILDEMBERG

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE E SUA  
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

CURITIBA

2019

ADRIELLY NASARIO MILDEMBERG

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE E SUA  
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de  
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre em  
Meio Ambiente Urbano e Industrial

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Arislete Dantas de Aquino

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M641o

Mildemberg , Adrielly Nasario

Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno [recurso eletrônico] / Adrielly Nasario Mildemberg . – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2019.

Orientador: Arislete Dantas de Aquino .

1. Resíduos vegetais. 2. Corantes. 3. Carvão ativado. 4. Malte. 5. Azul de metileno. I. Universidade Federal do Paraná. II. Aquino, Arislete Dantas de. III. Título.

CDD: 674.84

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MEIO AMBIENTE  
URBANO E INDUSTRIAL

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação da Mestrado de ADRIELLY NASARIO MILDENBERG intitulada: OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO, após terem lido a dissertação e aprovado a avaliação da Indústria, não do parecer pelo seu aprovado em 10 de dezembro.

A outorga do título de mestrado está sujeita à homologação pelo Colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 10 de Novembro de 2019.

  
ARLETE SANTOS DE AQUINO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
MÔNICA PER RUZ KOWCHESKI

Avaliador Interno (UFPR)

  
FABIANE HAMERSKI

Avaliador Externo (UFPR)

Dedico esta dissertação aos meus amados pais, Luiz Antônio e Rosângela que sempre mostraram-me o caminho da persistência e da coragem para alcançar os meus sonhos, e com amor ao meu companheiro Henrique pela paciência e carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela vida e por sempre iluminar-me nesta longa caminhada de aprendizados e desafios.

Aos meus queridos pais, Luiz Antônio e Rosangela, pelo amor incondicional, a paciência, o carinho e a preocupação em sempre apoiar-me nos meus objetivos.

Ao meu noivo, Henrique, pela paciência nos momentos difíceis, pelo carinho e cuidado em me tranquilizar e sempre fazer meu coração e minha mente acalmarem quando necessário.

Às amigadas, as antigas e as formadas durante o mestrado, por todas as palavras de apoio, as experiências trocadas, e por entender a distância muitas vezes necessária.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Arislete, pela oportunidade de trabalhar este tema, agradeço o apoio e a orientação no desenvolvimento e construção desta dissertação.

À Dr.<sup>a</sup> Fabiane Hamerski sempre disposta a auxiliar nos experimentos, bem como pelos conselhos dados.

Ao Laboratório de Tecnologia Inorgânica e de Cerâmica do Departamento de Engenharia Química sob responsabilidade da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Arislete Dantas de Aquino e ao técnico Ms. Walderson Klitzke pelas conversas, ideias e ajuda que desde o início me auxiliaram na perseverança e conclusão deste projeto.

Ao Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) sob responsabilidade da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Arislete Dantas de Aquino por disponibilizar a sua estrutura para a realização dos experimentos de produção do carvão ativado e para os testes de adsorção.

Ao Laboratório de Energia de Biomassa do Departamento de Engenharia de Tecnologias Florestais pela realização da análise imediata do bagaço de malte, sob responsabilidade do Prof. Dr. Dimas Agostinho da Silva, e ao técnico Ms. Fernando Augusto Ferraz.

Ao Laboratório Central Analítica, do Departamento de Engenharia Química, sob responsabilidade do Prof. Dr. Marcos Mafra, e da técnica Ms.<sup>a</sup> Andrea Briones Gonçalves Bonassoli pela realização das análises termogravimétricas.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, laboratório multiusuário da UFPR, pelas análises de MEV e EDS realizadas pelo técnico Ms. Deonir Agustini.

Ao Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação, sob responsabilidade da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Igarashi Mafra e por toda a disponibilidade das técnicas Sheila Slobodzian e Ms.<sup>a</sup> Danielle Wisniewski Zelinski para a realização das análises de adsorção de azul de metileno, disponibilizando o shaker.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Departamento de Química da UFPR sob responsabilidade da técnica Ms.<sup>a</sup> Grazielli da Rocha.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Beatriz Kolicheski, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Myriam Lorena M. Navarro Cerutti e Dr.<sup>a</sup> Fabiane Hamerski por participarem da banca de qualificação ou defesa e pelas sugestões e correções no trabalho.

Ao DAAD pela bolsa concedida para a realização do curso de extensão internacional na Alemanha e a todos os professores envolvidos no curso, especialmente à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniela Neuffer pelo empenho e dedicação.

Ao PPGMAUI pela oportunidade única concedida e possibilitada pela parceria entre a UFPR, a Universidade de Stuttgart e o SENAI-PR.

Aos demais, que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho e com a minha formação.

Muito obrigada!

“Lembre-se que as pessoas podem  
tirar tudo de você, menos o seu  
conhecimento.”

(Albert Einstein)



## RESUMO

O azul de metileno é um importante corante básico e amplamente utilizado em diferentes indústrias, devido à suas características pode causar danos ao meio ambiente e homem, necessitando de um tratamento adequado. Dentre os diversos métodos de tratamento, a adsorção é uma das opções com melhores perspectivas, porém apresenta uma desvantagem devido ao elevado custo do carvão ativado. Neste sentido, cresce a busca por soluções alternativas que sejam ambientalmente e economicamente sustentáveis, como no caso da utilização de resíduos vegetais para a produção de material adsorvente. No presente estudo, o bagaço de malte, resíduo de origem vegetal da indústria cervejeira, foi utilizado como precursor na obtenção de um carvão ativado de baixo-custo, por ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , para a aplicação na remoção de azul de metileno em solução aquosa. O material precursor foi caracterizado por meio de análises de determinação de composição química, de termogravimetria e de imagens de MEV, apresentando características como elevada quantidade de carbono e materiais voláteis. A metodologia experimental aqui proposta utilizou dois parâmetros do processo de produção de carvão ativado para a sua otimização: a razão de impregnação e a temperatura de ativação. A maximização do rendimento do processo e do número de azul de metileno foi considerada para a determinação do ponto ótimo com a função desejabilidade, que foi determinada em 500 °C e 1:3 ( $\text{g}_{\text{BM}}:\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ). Os carvões foram avaliados com relação à sua superfície química com a análise de grupos ácidos e básicos e por FTIR. O carvão ativado produzido na condição ótima foi comparado com um carvão de uso comercial na adsorção de azul de metileno. Os parâmetros avaliados foram a dosagem de adsorvente, a concentração inicial de azul de metileno, o tempo de contato e a temperatura. A eficiência de remoção do carvão ativado produzido na maioria das condições ficou próximo do comportamento apresentado pelo carvão de uso comercial, apresentando índices de remoção acima de 99%. A cinética de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir e de Tempkim foram os que melhor representaram os dados obtidos experimentalmente, caracterizando a adsorção como quimissorção. A adsorção máxima de azul de metileno foi de 336,2 mg/g à 40 °C para o carvão ativado de bagaço de malte. Dessa forma, este estudo revelou que o bagaço de malte é um promissor material precursor de baixo custo e grande disponibilidade para a produção de um carvão ativado com alta eficiência de remoção do corante azul de metileno.

**Palavras-chave:** Resíduos vegetais. Adsorção. Corantes básicos.

## ABSTRACT

The methylene blue is an important basic dye and widely used in many industries, due to its characteristics can cause damage to the environment and human, requiring proper treatment. Among the various treatment methods, adsorption is one of the better choices, but it has a disadvantage due to the high cost of activated carbon. In this sense, the research for alternative solutions, that are environmentally and economically sustainable, is growing. An example is the use of vegetal residues for the production of adsorbent materials. In the present study, brewers' spent grain, a residue of vegetal origin of the brewing industry, was used as a precursor in obtaining a low cost activated carbon by activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , for the application in the removal of methylene blue in aqueous solution. The precursor material was characterized by chemical composition, thermogravimetry and SEM analysis, showing characteristics such as high amounts of carbon and volatile materials. The experimental methodology proposed here used two parameters of the process of production of activated carbon for its optimization: the impregnation ratio and the activation temperature. Maximization of the process yield and methylene blue number was considered for the determination of the optimum point with the desirability function, which was determined at 500 °C and 1:3 ( $\text{g}_{\text{BM}}:\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ). The chemical surface of the carbons was evaluated with the analysis of acidic and basic groups and by FTIR. The activated carbon produced in the optimum condition was compared with a commercial activated carbon in the adsorption of methylene blue. The parameters evaluated were the adsorbent dosage, the initial methylene blue concentration, the contact time and the temperature. The efficiency of removal of the activated carbon produced in most conditions was close to the behavior of charcoal for commercial use, with removal rates above 99%. The model kinetics of pseudo-second order and the Langmuir and Tempkin isotherm models were the ones that best represented the data obtained experimentally, characterizing the adsorption as chemisorption. The maximum adsorption of the methylene blue was 336,2 mg/g at the temperature of 40 °C for activated charcoal from spent grain. Thus, this study revealed that the brewers' spent grains is a promising precursor material of low cost and high availability for the production of an activated carbon with high efficiency in the removal of the methylene blue dye.

**Keywords:** Vegetal residues. Adsorption. Basic dyes.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	FLUXOGRAMA DO PROCESSO SIMPLIFICADO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA.....	17
FIGURA 2 -	ESTRUTURA POROSA DO CARVÃO ATIVADO.....	20
FIGURA 3 -	GRUPOS DE SUPERFÍCIE COM OXIGÊNIO NO CARVÃO ATIVADO.....	26
FIGURA 4 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	27
FIGURA 5 -	TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	29
FIGURA 6 -	REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	32
FIGURA 7 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR.....	39
FIGURA 8 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	42
FIGURA 9 -	ESQUEMA UTILIZADO PARA A PIRÓLISE DO BAGAÇO DE MALTE.....	45
FIGURA 10 -	ANÁLISE DO CARÁTER ÁCIDO DO CARVÃO ATIVADO.....	47
FIGURA 11 -	APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	50
FIGURA 12 -	BAGAÇO DE MALTE.....	58
FIGURA 13 -	BAGAÇO DE MALTE SECO E MOÍDO – CLASSIFICAÇÃO.....	59
FIGURA 14 -	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG) DO BAGAÇO DE MALTE.....	63
FIGURA 15 -	IMAGEM DE MEV DO BAGAÇO DE MALTE <i>IN NATURA</i> .....	65
FIGURA 16 -	DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR PARA O BAGAÇO DE MALTE...	65
FIGURA 17 -	IMAGENS DE MEV DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E DE BAGAÇO DE MALTE (Q1 A Q5).....	67
FIGURA 18 -	REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> COM PONTO CENTRAL, RESPOSTAS DE RENDIMENTO MÉDIO PARA CADA CONDIÇÃO.....	69
FIGURA 19 -	GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DO RENDIMENTO.....	70

FIGURA 20 -	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO ( $R^2 = 0,9225$ ).....	71
FIGURA 21 -	DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS.....	72
FIGURA 22 -	REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL $2^2$ COM PONTO CENTRAL, RESPOSTAS DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO PARA CADA CONDIÇÃO.....	75
FIGURA 23 -	GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	76
FIGURA 24 -	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO ( $R^2=0,9738$ ).....	77
FIGURA 25 -	DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS.....	77
FIGURA 26 -	RESULTADOS COMPARATIVOS DO NÚMERO DE AZUL DE METILENO.....	78
FIGURA 27 -	GRUPOS FUNCIONAIS ÁCIDOS DO CARVÃO ATIVADO.....	79
FIGURA 28 -	GRUPOS FUNCIONAIS BÁSICOS DO CARVÃO ATIVADO.....	80
FIGURA 29 -	ESPECTROS FTIR PARA O BAGAÇO DE MALTE, AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE E CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	82
FIGURA 30 -	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA FUNÇÃO DESEJABILIDADE PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	83
FIGURA 31 -	CURVA DE NÍVEL DA FUNÇÃO DESEJABILIDADE PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	84
FIGURA 32 -	INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E NA CAPACIDADE ADSORTIVA.....	86
FIGURA 33 -	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E NA CAPACIDADE ADSORTIVA.....	89
FIGURA 34 -	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	93
FIGURA 35 -	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO.....	94
FIGURA 36 -	MODELOS CINÉTICOS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	97

FIGURA 37 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO.....	99
FIGURA 38 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO.....	99
FIGURA 39 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO E CAPACIDADE ADSORTIVA.....	101
FIGURA 40 -	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE ÀS TEMPERATURAS DE 20, 30 E 40°C.....	102
FIGURA 41 -	PROCESSO DE INTENSIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO.....	108
FIGURA 42 -	DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	111
FIGURA 43 -	CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ABSORBÂNCIA CONTRA A CONCENTRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.....	125

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 -	CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	28
QUADRO 2 -	AZUL DE METILENO E SUAS CARACTERÍSTICAS.....	36
QUADRO 3 -	VALORES DE $R_L$ E O TIPO DE ADSORÇÃO.....	55
QUADRO 4 -	ORDEM DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	66

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CUSTO DE PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE DIFERENTES FONTES ATUALIZADO PARA 2018.....	37
TABELA 2 -	MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
TABELA 3 -	PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DE 2 <sup>2</sup> COM PONTO CENTRAL.....	43
TABELA 4 -	EFEITO DA DOSAGEM DE CARVÃO ATIVADO NA ADSORÇÃO.....	51
TABELA 5 -	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AZUL DE METILENO NA ADSORÇÃO.....	51
TABELA 6 -	EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO.....	52
TABELA 7 -	EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO.....	54
TABELA 8 -	UMIDADE DO BAGAÇO DE MALTE ÚMIDO.....	60
TABELA 9 -	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DIVERSOS RESÍDUOS VEGETAIS.....	61
TABELA 10 -	RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	68
TABELA 11 -	RESULTADOS DA ANOVA PARA OS EFEITOS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO RENDIMENTO MÉDIO.....	69
TABELA 12 -	RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS VEGETAIS..	73
TABELA 13 -	REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	74
TABELA 14 -	RESULTADOS DA ANOVA PARA OS EFEITOS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	74
TABELA 15 -	INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	85
TABELA 16 -	INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO.....	85
TABELA 17 -	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO AZUL DE METILENO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO.....	88
TABELA 18 -	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO AZUL DE METILENO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO.....	88
TABELA 19 -	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA EFICIÊNCIA DA	91

	REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	
TABELA 20 -	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO AZUL DE METILENO.....	92
TABELA 21 -	VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS DE DIFERENTES MODELOS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	96
TABELA 22 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	100
TABELA 23 -	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO.....	100
TABELA 24 -	PARÂMETROS OBTIDOS PARA O AJUSTE DE DIFERENTES MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	103
TABELA 25 -	CAPACIDADE ADSORTIVA MÁXIMA DE ADSORVENTES DE DIFERENTES ORIGENS PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	105
TABELA 26 -	VALORES DE $R_L$ DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AZUL DE METILENO.....	106
TABELA 27 -	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO.....	106



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CERVBRASIL	- Associação Brasileira da Indústria Cervejeira
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
PR	- Paraná
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
ASTM	- American Society for Testing and Materials
BET	- Brunauer, Emmett, Teller
UM	- Umidade
CI	- Cinzas
MV	- Material volatile
TGA	- Análise termogravimétrica
DTG	- Curva derivada da termogravimetria
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
CEM	- Central de Microscopia Eletrônica
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
CAC	- Carvão ativado de uso comercial
CBM	- Carvão ativado de bagaço de malte
AM	- Azul de metileno
BM	- Bagaço de malte
CA	- Carvão ativado
RI	- Razão de impregnação
MP	- Material precursor
RPM	- Rotações por minuto
PNRS	- Política Nacional de Resíduos Sólidos
SQ	- Soma dos quadrados
GL	- Grau de liberdade
MQ	- Média dos quadrados
F	- Fator de Fischer
SSR	- Somatório do quadrado dos resíduos

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda_{\text{máx}}$	– comprimento de onda máximo (nm)
$m_{\text{seco}}$	– massa do bagaço de malte seco (g)
$m_{\text{úmido}}$	– massa do bagaço de malte úmido (g)
$m_i$	– massa inicial (g)
$\eta$	– rendimento na produção de carvão ativado (%)
$m_{\text{Bmi}}$	– massa inicial de bagaço de malte (g)
$m_{\text{CAf}}$	– massa final de carvão ativado produzido (g)
$R$	– remoção de azul de metileno (%)
$C_i$	– concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)
$C_f$	– concentração final da solução de azul de metileno (mg/L)
$C_d$	– concentração da solução desconhecida (mg/L)
$A_d$	– absorbância correspondente à amostra desconhecida
$FC$	– fator de calibração (média dos valores de $C_{\text{padrão}}/A_{\text{padrão}}$ ) (mg/L)
$F_x$	– quantidade de grupos funcionais ácidos ou básicos por unidade de massa do carvão ativado (mmol/g)
$V_{\text{si}}$	– volume de solução inicial (mL)
$C_{\text{tit}}$	– concentração molar da solução do titulante (mol/L)
$V_{\text{tit}}$	– volume gasto de titulante para a titulação da amostra (mL)
$V_{\text{branco}}$	– volume gasto do titulante para a titulação do branco (mL)
$V_{\text{al}}$	– volume da alíquota de filtrado utilizado na titulação (mL)
$m_{\text{ad}}$	– massa de adsorvente (g)
$q_{\text{ads}}$	– capacidade adsortiva do carvão para o azul de metileno (mg/g)
$V$	– volume da solução inicial (L)
$k_1$	– constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$q_e$	– quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g)
$q_t$	– quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo $t$ (mg/g)
$k_2$	– constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ )
$\alpha$	– taxa de adsorção inicial ( $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ )
$\beta$	– constante de dessorção (mg/g)
$K_d$	– coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ )
$C$	– constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g)
$t$	– tempo (s)
$q_m$	– quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mg/g)

$K_L$	– constante de adsorção de Langmuir (L/mg)
$C_e$	– concentração da solução no equilíbrio (mg/L)
$R_L$	– fator de separação de Langmuir
$1/n$	– constante relacionada à heterogeneidade da superfície
$K_F$	– constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)}/\text{g}$ )
$\alpha$	– constante de ligação no equilíbrio (L/g)
$\beta$	– correspondente à entalpia de adsorção
$b_T$	– constante de Tempkin relacionada ao calor de adsorção (J/mol)
$R$	– constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)
$T$	– temperatura absoluta (K)
$T_{at.}$	– temperatura de ativação ( $^{\circ}\text{C}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS .....	14
1.1.1	Objetivo Geral.....	14
1.1.2	Objetivos Específicos .....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
2.1	BAGAÇO DE MALTE .....	16
2.1.1	Geração do bagaço de malte .....	16
2.1.2	Alternativas de destinação do bagaço de malte .....	17
2.2	CARVÃO ATIVADO.....	19
2.2.1	Material precursor.....	20
2.2.2	Produção de carvão ativado .....	21
2.2.3	Características do carvão ativado .....	23
2.2.4	Fatores que afetam no desempenho do carvão ativado.....	24
2.2.5	Química de superfície.....	25
2.3	ADSORÇÃO .....	26
2.3.1	Isotermas de adsorção .....	28
2.3.2	Cinética da adsorção .....	32
2.4	CORANTES E PIGMENTOS .....	35
2.4.1	Azul de metileno .....	36
2.5	VIABILIDADE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO E USO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FONTES ALTERNATIVAS VEGETAIS .....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
3.1	PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE .....	39
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE .....	40
3.2.1	Determinação da umidade do bagaço de malte úmido.....	40
3.2.2	Composição química do bagaço de malte.....	40
3.2.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	41
3.2.4	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
3.2.5	Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	41
3.3	PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	42
3.3.1	Otimização do processo de produção de carvão ativado .....	43
3.3.2	Processo de impregnação .....	44
3.3.3	Processo de ativação .....	44

3.3.4	Rendimento na produção de carvão ativado .....	46
3.4	CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO.....	46
3.4.1	Carvão ativado comercial .....	46
3.4.2	Número de azul de metileno.....	46
3.4.3	Análise da característica ácida e básica de superfície .....	47
3.4.4	Espectroscopia de Infravermelho (I.R.) .....	49
3.5	APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	49
3.5.1	Influência da dosagem de carvão ativado .....	50
3.5.2	Influência da concentração inicial de azul de metileno .....	51
3.5.3	Determinação da cinética e influência do tempo de contato.....	51
3.5.4	Isotermas de adsorção e a influência da temperatura .....	54
3.5.5	Dados termodinâmicos .....	56
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1	PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE .....	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE .....	60
4.2.1	Determinação da umidade do bagaço de malte úmido.....	60
4.2.2	Composição química do bagaço de malte.....	61
4.2.3	Caracterização da degradação térmica do bagaço de malte.....	62
4.2.4	Caracterização da estrutura morfológica e composição elementar do bagaço de malte.....	64
4.3	PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE.....	66
4.3.1	Rendimento na produção de carvão ativado .....	68
4.4	CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO.....	73
4.4.1	Número de azul de metileno.....	73
4.4.2	Superfície química do carvão ativado.....	79
4.5	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO .....	83
4.6	APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO .....	84
4.6.1	Influência da dosagem de carvão ativado na adsorção do azul de metileno .....	85
4.6.2	Influência da concentração inicial da solução de azul de metileno na adsorção .....	87
4.6.3	Influência do tempo de contato na adsorção de azul de metileno .....	90
4.6.4	Influência da temperatura .....	98

4.6.5	Dados termodinâmicos .....	106
4.7	ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO CICLO DE VIDA DO CARVÃO ATIVADO .....	107
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>112</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.....</b>	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes, em especial contaminado com poluentes orgânicos, torna-se cada vez mais crítico com o crescimento industrial e o aumento das exigências legais para a proteção do meio ambiente. Dentre os diversos contaminantes orgânicos existentes atualmente, os corantes são considerados um dos maiores poluidores, podendo influenciar na dissolução de oxigênio na água e resultando em sérios prejuízos ambientais e a saúde, caso não sejam adequadamente removidos. Diferentes indústrias como a têxtil, a alimentícia, a de plásticos e a de papel e celulose utilizam estes compostos em seus processos.

Os efluentes contendo corantes são de difícil tratamento, uma vez que estas moléculas possuem elevada massa molar, são recalcitrantes e resistentes à digestão aeróbica, além de apresentarem alta estabilidade à luz, ao calor e aos agentes oxidantes.

Dentre os diferentes métodos de tratamento de poluentes existentes, pode-se citar: a adsorção, a precipitação, a degradação fotocatalítica, a coagulação/floculação e a troca iônica. Vale aqui destacar a adsorção por ser este um processo de tratamento de separação de fácil operação, menor geração de resíduos e com um baixo custo para a sua implantação. Porém, este processo possui como principal limitante o custo elevado do material adsorvente.

Dessa forma, com o aumento da demanda por carvão ativado, tendo em vista a sua aplicação no tratamento de água e de efluentes industriais com diferentes poluentes, faz-se necessário a busca por matérias primas de fontes alternativas que sejam ambientalmente e economicamente sustentáveis. Ou seja, fontes que sejam biodegradáveis, renováveis, disponíveis em grande abundância e de baixo custo, como é o caso dos diferentes resíduos de origem vegetal.

Neste sentido, estudos recentes vêm avaliando diferentes matérias primas com as características acima citadas para a produção de carvão ativado. Os resíduos vegetais têm merecido destaque, como a casca de arroz, o bagaço de cana-de-açúcar, o bagaço de malte, as cascas de oleaginosas (nozes, pistache, castanhas), as cascas e sementes de diferentes frutas e legumes, os quais têm se mostrado como promissores precursores.

Dentre estes merece destaque o bagaço de malte, por ser um resíduo da indústria cervejeira e que representa aproximadamente 85% dos subprodutos

gerados no processo (ALIYU; BALA, 2011). Este material possui uma grande disponibilidade ao longo do ano e também baixo ou nenhum custo para a sua aquisição.

De acordo com Reinold (1997) para cada 100 L de cerveja produzidos, são gerados em torno de 20 kg de bagaço de malte seco. Segundo o anuário da CERVBRASIL (2016), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de cerveja com uma produção de aproximadamente 14,1 bilhões de L/ano, e portanto, possui um volume considerável desse resíduo sendo gerado.

Na literatura foram encontrados diversos estudos utilizando o bagaço de malte como precursor na produção de carvão ativado por ativação física, dentre eles pode-se citar Vanderheyden et al. (2018), Gonçalves, Nakamura e Veit (2014) e Schröder et al. (2011).

O presente trabalho se enquadra neste contexto ao propor uma metodologia experimental para a obtenção do carvão ativado a partir do bagaço de malte por ativação química utilizando o ácido fosfórico como agente oxidante. Dessa forma, contribuindo para a produção científica com uma rota alternativa para a obtenção do carvão ativado a partir do resíduo escolhido.

Ainda na literatura a capacidade adsortiva do carvão ativado a partir de bagaço de malte foi estudada para diferentes poluentes, como fenol e metais pesados. Porém, a aplicação do bagaço de malte na remoção de corantes como o azul de metileno foi realizada apenas quando *in natura*, após ter sofrido algum tratamento químico ou ser magnetizado. Desse modo, a aplicação do bagaço de malte como carvão ativado para a remoção de azul de metileno não foi evidenciada e será abordada neste trabalho.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Neste contexto, o objetivo principal do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia experimental para a obtenção de carvão ativado a partir do bagaço de malte por tratamento térmico e químico, o qual será utilizado na remoção de corantes de efluentes industriais, mais especificamente o corante azul de metileno.



### 1.1.2 Objetivos Específicos

Assim, com o intuito de contribuir para a solução de questões ambientais relacionadas ao tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Levantamento na literatura científica das características necessárias para um bom precursor na obtenção de carvão ativado, e de possíveis matérias primas alternativas, a partir de resíduos vegetais.
- Estudo da viabilidade da utilização do bagaço de malte como precursor de um material adsorvente por meio da sua caracterização e o desenvolvimento de uma metodologia experimental para a sua utilização visando à obtenção de carvão ativado por ativação química.
- Realização de análises físico-químicas do carvão ativado produzido para a otimização das variáveis de processo, a temperatura de ativação e a razão de impregnação.
- Obtenção de resultados experimentais da aplicação do carvão ativado obtido na condição ótima no tratamento de soluções aquosas contendo o azul de metileno, avaliando a influência de parâmetros do processo na eficiência da remoção e na capacidade adsortiva.
- Estudo comparativo da utilização do carvão ativado obtido experimentalmente com o carvão de uso comercial no processo de adsorção do azul de metileno.
- Proposta de um processo de produção e uso do carvão ativado de forma sustentável e ambientalmente correta.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 BAGAÇO DE MALTE

O bagaço de malte é o principal subproduto da produção da cerveja, o qual é gerado na etapa de filtração do mosto antes da fervura, constituindo-se da parte sólida retida. Este contém essencialmente restos de casca e polpa do malte e demais aditivos utilizados, como arroz, trigo e milho (CORDEIRO; EL-AOUAR; GUSMÃO, 2012).

Apesar disso, este material tem recebido pouca atenção sob o ponto de vista econômico como uma mercadoria comercializável, porém devido à sua composição química ele pode ser considerado uma matéria prima valiosa (MUSSATO; DRAGONE, ROBERTO, 2006).

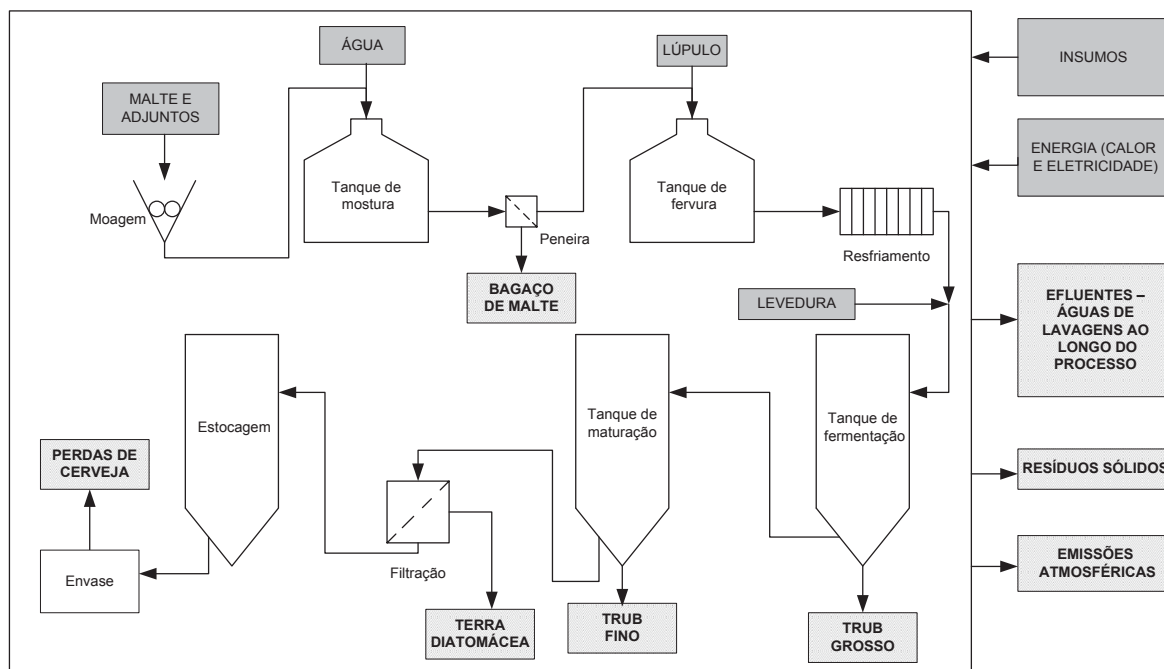
#### 2.1.1 Geração do bagaço de malte

A geração do bagaço de malte ocorre numa das primeiras etapas do processo de produção da cerveja, o qual tem como componentes fundamentais a água, o malte, o lúpulo e o fermento. Atualmente, com exceção da Alemanha, outros cereais como o milho, o arroz e o trigo também são utilizados em substituição parcial ao malte (PBWORKS, 2016).

O processo de produção da cerveja se inicia com a definição prévia da formulação da cerveja a ser produzida e a escolha do malte e aditivos a serem utilizados, os quais passam por um processo de moagem e na sequência são adicionados juntamente com a água no tanque de mostura. Esta etapa tem como produto intermediário o mosto, que continua no processo, e o resíduo gerado é denominado de bagaço de malte úmido.

As etapas seguintes são a fervura, o resfriamento, a fermentação, a maturação, a filtração, o envase e a pasteurização obtendo a cerveja pronta para o consumo. De forma simplificada, um fluxograma com o processo de produção de cerveja, assim como os fluxos de entrada em quadros cinza (matérias-primas, insumos e energia) e de saída em quadros hachurados (resíduos sólidos, emissões atmosféricas e efluentes líquidos) são mostrados na FIGURA 1.

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO SIMPLIFICADO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA



FONTE: o autor (2016).

### 2.1.2 Alternativas de destinação do bagaço de malte

A utilização de resíduos sólidos originados de produtos orgânicos tem despertado e vem aumentando o interesse de pesquisadores, na busca de novas alternativas para o seu aproveitamento, em detrimento à disposição final em aterros (ALIYU; BALA, 2011).

Neste contexto, o bagaço de malte vem sendo objeto de diversos estudos para obter um aproveitamento de seu potencial nutritivo, energético ou de suas características estruturais.

Porém, um fator relevante para validar a melhor destinação para este subproduto está relacionado ao armazenamento adequado e ao custo do transporte tendo em vista o elevado teor de umidade. Somado à presença dos açúcares fermentáveis, o bagaço de malte é um material muito instável e passível de se deteriorar rapidamente devido à atividade microbiana. Assim, uma vez que a secagem deste material é ineficiente do ponto de vista energético, uma alternativa que vem sendo utilizada é o processo de prensagem (MUSSATO; DRAGONE, ROBERTO, 2006; THOMAS; RAHMAN, 2006).

Atualmente a principal destinação do bagaço de malte é a sua utilização na alimentação animal (MATHIAS; MELLO; SÉRVULO, 2014; ALIYU; BALA, 2011). As cervejarias doam ou vendem o bagaço para os sitiantes locais e criadores de gado, resultando em uma menor quantidade de resíduo que é destinada aos aterros, além de uma menor necessidade de investimento em outras fontes de alimentação, como o pasto, tornando-se assim um suporte para o agronegócio local. No entanto, o fator limitante nesta opção de destinação é a distância existente entre as cervejarias e estas criações de animais. Ainda, devido ao seu alto valor nutricional, este resíduo pode também servir para a nutrição humana, podendo ser utilizado na indústria de panificação, na fabricação de pães, bolos e biscoitos (BREWERS ASSOCIATION, 2014).

Outra aplicação devido à presença de elevada concentração de material orgânico e de nitrogênio é diretamente na agricultura. A técnica de compostagem incluindo a utilização do bagaço como adubo, a alimentação de minhocários ou também como meio de crescimento para o cultivo de cogumelos e outras plantas (AMELINCKX, 2015).

O aproveitamento energético do bagaço de malte pode ser realizado na produção de energia por queima direta ou por produção de biogás por meio da fermentação anaeróbia. Este material entra no processo como combustível, tanto na incineração quanto em digestores anaeróbios, e a energia gerada pode ser utilizada na própria indústria ou pode ser vendida para a rede novamente. O seu aproveitamento na produção de carvão vegetal ainda possui dificuldades devido às suas características serem inferiores às do carvão de serragem, com temperatura de ignição maior e tempo de queima mais longo (MUSSATO; DRAGONE; ROBERTO, 2006).

As características estruturais do bagaço de malte favorecem a sua utilização na produção de tijolos, sendo utilizada esta biomassa para a redução do peso deste produto e o aumento da capacidade de isolamento térmico (ALIYU; BALA, 2011). E, na indústria papeleira, da mesma maneira que a palha de outros cereais, o bagaço de malte pode ser utilizado após passar por um processo de secagem e tratamento antimicrobiano (REINOLD, 1997).

Com o avanço da biotecnologia, novas possibilidades de utilização do bagaço de malte são estudadas, dentre elas pode-se citar: no cultivo de microorganismos na produção de células protéicas únicas, na obtenção de

bioprodutos por fermentação como antibióticos e adesivos, no suporte para a imobilização celular, no concentrado de proteínas, na extração de óleo (MATHIAS; MELLO; SÉRVULO, 2014), na produção de enzimas, na produção de ácido láctico, na extração de ácidos ferúlico e p-cumárico e na produção de xilitol e pululano (ALIYU; BALA, 2011).

Outra área de aplicação que vem crescendo é na utilização do bagaço de malte como um promissor adsorvente para diversos poluentes. O material pode passar por diferentes processos de tratamento como a magnetização (SAFARIK; HORSKA; SAFARIKOVA, 2011), a pirólise (GONÇALVES et al., 2014a) ou ainda na produção de carvão ativado (VANDERHEYDEN et al., 2018).

## 2.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado tem como principal característica possuir uma estrutura porosa e superfície interna elevada. Estes materiais carbonáceos com um alto teor de carbono possuem uma forma microcristalina constituída de heteroátomos que passam por um tratamento para o aumento da sua área superficial. Após a ativação, o carvão apresenta uma porosidade que pode ser comparada com uma rede de túneis que se bifurcam em canais cada vez menores. Por consequência, o carvão ativado é um importante adsorvente industrial, apresentando uma eficiente remoção de diferentes moléculas com estabilidade térmica e química (RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; CLAUDINO, 2003).

Diferentes matérias-primas e processos de produção geram diferentes produtos, com características distintas. A presença de impurezas e o método de preparação influenciarão na formação dos poros, influenciando nas propriedades adsorptivas do carvão (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1980).

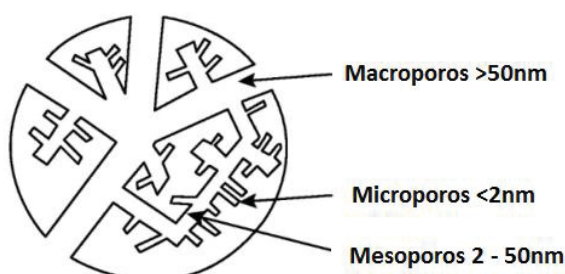
Seguindo as recomendações da IUPAC, os poros podem ser classificados em três grupos, a saber:

- Microporos: poros com larguras de até 2 nm, estes são os responsáveis pela forte capacidade adsorptiva dos carvões ativados;
- Mesoporos: ou poros de transição, possuem largura de 2 a 50 nm, nos quais o adsorbato passa ao estado líquido por condensação capilar e o menisco é formado;

- Macroporos: poros com larguras maiores que 50 nm, não podem ser preenchidos por condensação capilar.

Apesar de grande parte da adsorção ocorrer nos microporos de um carvão ativado, os mesoporos e os macroporos desempenham um importante papel no processo, uma vez que estes servem como passagem para o adsorativo até os microporos que se concentram no interior do carvão ativado (MARSH; HEINTZ; REINOSO, 1997). Uma representação da porosidade interna de um carvão ativado pode ser visualizada na FIGURA 2.

FIGURA 2 – ESTRUTURA POROSA DO CARVÃO ATIVADO



FONTE: Adaptado de Marsh, Heintz e Reinoso (1997).

### 2.2.1 Material precursor

O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais carbonáceos e por diferentes processos de ativação. As matérias-primas mais comuns são madeira, carvão vegetal, turfa, linhito, hulha, coque, carvão betuminoso, coque petrolífero, assim como materiais residuais: cascas de coco, serragem ou resíduos de plástico (WORCH, 2012).

Dentre as principais características que fazem destes materiais bons precursores podem ser citadas: o baixo teor de cinzas, a grande durabilidade, o alto teor de carbono e lignocelulose, a baixa quantidade de compostos inorgânicos e ainda por serem facilmente ativados (WERLANG et al., 2013, BHATNAGAR; SILAMPÄÄ, 2010).

Com o aumento da demanda por carvão ativado, cresce também a busca por fontes alternativas de matéria prima que possuem as características acima citadas. Diferentes resíduos vêm sendo estudados na produção de carvão ativado, dentre eles vale destacar: casca de castanha de caju (SPAGNOLI;

GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017), casca de amendoim (GEORGIN, 2016), bagaço de cana-de-açúcar (SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016), casca de pinhão (ROYER et al., 2009), cascas de arroz (SOMASUNDARAM et al., 2013) e caroço de pêsego (CRETESCU et al., 2017).

### 2.2.2 Produção de carvão ativado

O carvão ativado é produzido a partir da reação de desidratação de matérias-primas e da carbonização seguida de ativação (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010), sendo considerada como uma pirólise lenta.

A pirólise é um processo termoquímico usado para converter biomassa em biocombustíveis com alta densidade de energia como biocarvão, bio-óleo e gases não condensáveis. Quando esta é realizada de forma lenta o carvão é o principal produto gerado (CARRIER et al., 2012).

A carbonização do precursor ocorre em atmosfera inerte, consistindo em uma etapa de preparação, incluindo secagem e aquecimento para remover subprodutos indesejáveis como alcatrão, outros hidrocarbonetos, bem como compostos voláteis e gases leves ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) (GONÇALVES; NAKAMURA; VEIT, 2014).

Ao final, produz-se uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Esta etapa possui significativa importância, uma vez que os materiais carbonáceos que possuem porosidade com área superficial variando entre 10 e 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , ao final da ativação chegam a atingir valores de área superficial acima de 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , devido à oxidação dos átomos de carbono (CLAUDINO, 2003).

Os métodos mais aplicados na preparação de carvão ativado são a ativação física e química. A ativação física consiste em tratamentos térmicos, com temperaturas mais elevadas, utilizando fluidos inertes por tempos prolongados. Por outro lado, na ativação química utilizam-se agentes químicos para, na etapa de pirólise, promover a ativação do material precursor (FOO; HAMEED, 2011).

#### 2.2.2.1 Ativação física

A ativação física é normalmente realizada pela etapa de carbonização seguida da etapa de ativação utilizando para tal o vapor d'água ou o dióxido de

carbono. Durante a carbonização, o material é pirolisado para remover elementos sem carbono e a ativação ocorre com temperaturas variando entre 700 e 1100 °C, utilizando os gases para formar os poros do material carbonizado previamente (ÇEÇEN; AKTAS, 2012; AL-QODAH; SHAWABKAH, 2009).

Uma desvantagem deste tipo de ativação é o baixo rendimento e de uma heterogeneidade maior no produto final (KIM et al., 2001).

Com relação aos gases comumente utilizados, vapor d'água e CO<sub>2</sub>, o primeiro produz uma distribuição mais ampla de tamanhos de poros, com o maior desenvolvimento de micro e mesoporos, enquanto o segundo desenvolve principalmente a microporosidade (SUN; JUANG, 2010).

Os parâmetros normalmente estudados são o tempo de carbonização, a temperatura de ativação e a vazão de gás para a otimização do processo (DIAS et al., 2007).

#### 2.2.2.2 Ativação química

A ativação química trata-se de uma reação sólido-sólido ou sólido-líquido envolvendo a redução de hidróxidos e a oxidação do carbono para gerar porosidade (ADINATA; DAUD; AROUA, 2007). Esta etapa utiliza diferentes agentes químicos, tais como: o ácido fosfórico, o ácido nítrico, o peróxido de hidrogênio, o cloreto de zinco, o permanganato de potássio, o persulfato de amônio ou o hidróxido de potássio. Tais compostos desenvolvem a porosidade por reações de desidratação e degradação da matéria-prima. Após a aplicação do agente químico ao carvão, a mistura é aquecida a temperaturas variando entre 400 e 900 °C (MUSSATO et al., 2010).

Dentre os agentes oxidantes descritos, o ácido fosfórico e o cloreto de zinco são usualmente utilizados para a ativação de materiais lignocelulósicos que não tenham sido carbonizados previamente. Por outro lado, o hidróxido de potássio é utilizado para ativar precursores previamente carbonizados. Apesar do cloreto de zinco produzir carvões ativados com maiores áreas superficiais, o ácido fosfórico é amplamente utilizado devido ao fato do cloreto de zinco ter um impacto ambiental negativo, além do carvão ativado obtido com este agente oxidante não poder ser utilizado na indústria alimentícia ou farmacêutica (AL-QODAH; SHAWABKAH, 2009).



As principais vantagens da ativação química são o maior rendimento, as baixas temperaturas de ativação (menores custos de energia), o menor tempo de ativação e geralmente uma porosidade mais definida. Dentre as suas desvantagens estão os custos dos agentes químicos e a necessidade de realizar uma lavagem adicional para a remoção do agente químico. Já a otimização do procedimento de preparo é obtida pelo estudo do tempo de impregnação e a razão de impregnação do agente químico (DIAS et al., 2007).

### 2.2.3 Características do carvão ativado

O carvão ativado pode ter suas características avaliadas por diferentes métodos empíricos, os quais são abordados por Marsh, Heintz e Reinoso (1997) e Naturaltec (2017) e estão listados a seguir:

- Teor de cinzas: as cinzas são dependentes do tipo de matéria prima e do processo de produção. O teor de cinzas aumenta diretamente com o nível de ativação.
- pH: o valor do pH é levado em consideração uma vez que o carvão ativado contém ácidos inorgânicos e outros grupos em sua superfície que podem alterar o pH dos líquidos ao qual for adicionado.
- Número de iodo: está relacionado com a adsorção de moléculas de baixo peso molecular, sendo utilizado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra de carvão.
- Índice de fenol: é um parâmetro utilizado principalmente para a aplicação em tratamento de água potável, pois avalia a remoção de gosto e odor.
- Número de azul de metileno: indica a capacidade de adsorção do carvão ativado em relação a moléculas que possuem tamanho semelhante às de azul de metileno, servindo também como modelo para a adsorção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas.
- Área superficial: corresponde à área total calculada por meio da equação de BET (Brunauer, Emmett, Teller), a partir de dados de adsorção e dessorção de nitrogênio, sob condições específicas.
- Volume de poros: é o volume de vazios por unidade de peso do adsorvente.

- Capacidade de adsorção: é a quantidade adsorvida de um determinado componente e pode ser determinada por meio de testes com o fluido a purificar, obtendo-se as curvas de adsorção em condições específicas.

#### 2.2.4 Fatores que afetam no desempenho do carvão ativado

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: a natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições de adsorção. A capacidade de adsorção de um material pode ser determinada por: sua área superficial específica, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, a densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície (FERNANDES, 2008).

Silva (2000) apresenta os principais fatores que influenciam no desempenho do carvão ativado, a saber:

- Peso molecular do adsorbato: Quanto maior o peso molecular, mais efetiva é a adsorção, pois a molécula torna-se menos solúvel em água. Entretanto, a estrutura porosa do carvão deve ser elevada para permitir que as moléculas migrem para o seu interior.
- pH: A maioria dos compostos orgânicos são menos solúveis e mais rapidamente adsorvidos a baixos valores de pH, assim quanto maior for o pH, menor será a remoção.
- Concentração de contaminantes: quanto maior a concentração, maior a capacidade de remoção do carvão ativado, uma vez que a difusão da molécula dentro dos poros é mais provável. Por outro lado, maiores concentrações necessitam de maiores tempos de contato devido à maior quantidade de material a ser adsorvido.
- Tamanho de partícula: Quanto menor o seu diâmetro, maior deve ser o contato e melhor a remoção, como consequência gera uma maior perda de carga.
- Vazão: geralmente, quanto menor a vazão do contaminante, maior o tempo para a sua difusão no poro e consequentemente maior é a adsorção. A adsorção em carvão ativado é quase sempre melhorada por um aumento no tempo de contato. Porém, para as partículas menores (mais finas) não é possível considerar grandes vazões, uma vez que a perda de carga será maior.

- Temperatura: altas temperaturas diminuem a viscosidade da solução contaminada e podem aumentar a taxa de difusão, aumentando a adsorção. Porém, altas temperaturas também podem ser capazes de romper as ligações adsorptivas e diminuir a adsorção. O que pode depender do composto orgânico a ser removido, porém geralmente, baixas temperaturas tendem a ser melhores para a adsorção.

#### 2.2.5 Química de superfície

O carvão ativado possui notoriamente grande capacidade adsorptiva, principalmente devido à sua estrutura porosa definida. Porém, não apenas a grandeza e a distribuição de volume de poros irão influenciar na adsorção, mas também a superfície química, com o tipo e a força das ligações superficiais de grupos funcionais com os heteroátomos (AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

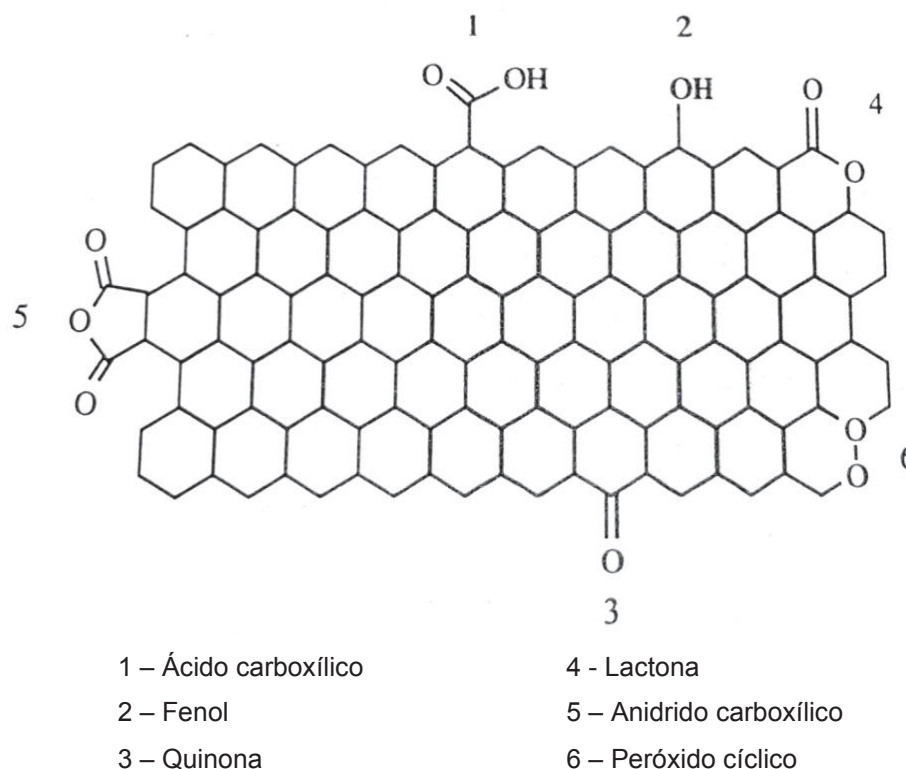
A alteração na carga elétrica dos grupos superficiais pode aumentar ou diminuir a adsorção de determinadas moléculas. Se o adsorbato tem uma carga eletrostática igual à da superfície irá ocorrer uma repulsão, o que gera um decréscimo da adsorção. Entretanto, se o adsorbato e a superfície do carvão possuem cargas opostas, a adsorção aumenta (AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

A existência de grupos funcionais como carboxil, fenol, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas e anidridos determinam a característica ácida ou básica da superfície do carvão ativado (RAMÓN et al., 1999).

Os principais grupos estão relacionados ao oxigênio e apesar de estarem presentes em pequenas quantidades, afetam as propriedades superficiais, dentre elas a acidez, a polaridade, a hidrofobicidade e a carga da superfície. A presença destes grupos de oxigênio pode reduzir a capacidade adsorptiva, uma vez que a água é adsorvida por ligações de pontes de hidrogênio, formando clusters que bloqueiam os poros. Por outro lado, a existência de óxidos na superfície consistindo de grupos de carbonila pode aumentar a adsorção de adsorptivos aromáticos tais como o fenol e o naftaleno (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

Uma representação simplificada destes principais grupos de superfície de oxigênio presentes no carvão ativado é apresentada na FIGURA 3.

FIGURA 3 – GRUPOS DE SUPERFÍCIE COM OXIGÊNIO NO CARVÃO ATIVADO



FONTE: Adaptado de Marsh, Heintz e Reinoso (1997).

O método de ativação irá influenciar diretamente na formação desses grupos superficiais. Os carvões quimicamente ativados têm uma superfície porosa menos hidrofóbica devido à existência de cargas negativas, tornando a superfície mais ácida, enquanto que o tratamento térmico resulta em uma redução destes grupos ácidos (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

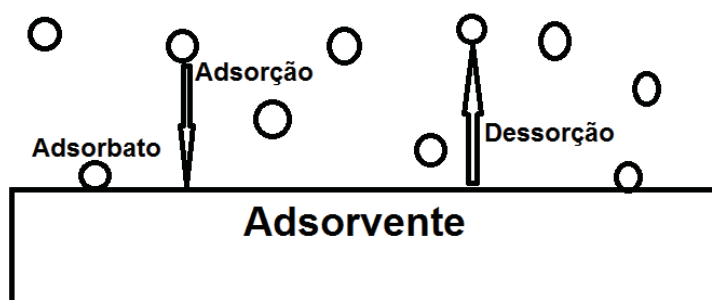
### 2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa, no qual certos sólidos possuem a capacidade de concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos, possibilitando a separação dos componentes destes fluidos. Este processo ocorre devido a diversas forças de interação existentes entre as moléculas no fluido e na superfície sólida.

A molécula dissolvida no seio da fase fluida que é transportada e adsorve-se na superfície sólida é denominada de adsorbato, enquanto que a superfície na qual ocorre a adsorção é o adsorvente (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2015).

O processo de adsorção, de forma esquemática, pode ser visualizado na FIGURA 4.

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO



FONTE: o autor (2018).

Tanto em sólidos, quanto em líquidos, os átomos na superfície estão sujeitos a forças não balanceadas de atração normal. Os compostos permanecem adsorvidos na superfície devido à ação de diferentes tipos de forças químicas, tais como: pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de London ou de Van der Waals (FAUST; ALY, 1987).

De maneira geral, existem dois tipos de adsorção a química e a física. Na maioria dos casos, os dois processos ocorrem simultaneamente, porém possuem características distintas.

A adsorção física já era bem conhecida desde os primeiros anos do século XX, quando vários estudos foram realizados para explicar os seus princípios (LANGMUIR, 1916). Ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e na superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (TAMBOSI, 2008).

As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e estabelece-se um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1997; FOUST et al., 1982). Na adsorção física nenhuma ligação química é quebrada ou estabelecida, e a natureza química do adsorbato é inalterada.

Na adsorção química há o envolvimento de interações químicas entre o adsorbato e o sólido adsorvente, ocorrendo a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas ou covalentes entre o adsorbato e a superfície do

sólido. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (RUTHVEN, 1997). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST et al., 1982).

As principais características de cada tipo de adsorção são apresentadas resumidamente no QUADRO 1.

QUADRO 1 – CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Forças eletrostáticas (Van der Waals)	Compartilhamento de elétrons (Ligação química)
Não específica	Específica e seletiva
Adsorção em multicamadas	Adsorção em monocamada
Adsorvente não é afetado	Adsorvente sofre alterações na superfície
Calor de adsorção inferior a 60kJ/mol	Calor de adsorção superior a 60kJ/mol
Capacidade de adsorção depende mais do adsorbato	Capacidade de adsorção dependente da interação adsorbato-adsorvente
Adsorção apreciável abaixo do ponto de ebulição do adsorbato	Adsorção pode ocorrer em altas temperaturas
Baixa energia de ativação	Alta energia de ativação
Reversível	Irreversível

FONTE: Adaptado de TAMBOSI (2008).

### 2.3.1 Isotermas de adsorção

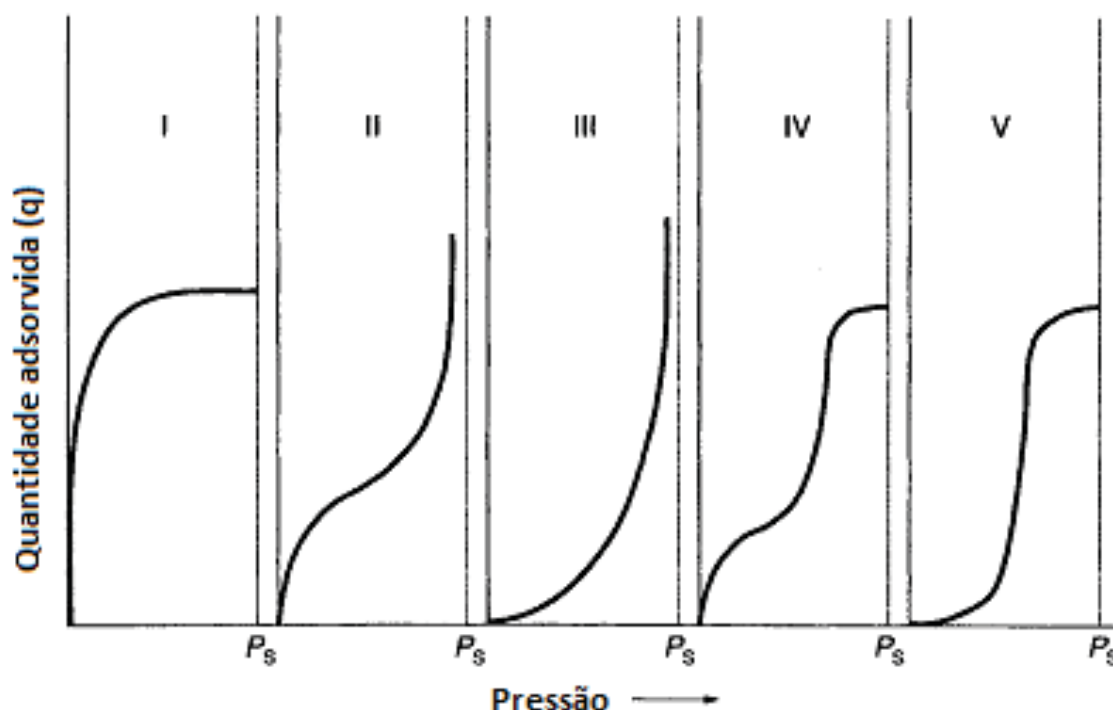
A relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração na superfície adsorvente a uma dada temperatura é representada por isotermas de adsorção. No processo de adsorção com o decorrer do tempo, a espécie adsorvida tende a dessorver-se no fluido. Quantidades iguais deste componente eventualmente estão sendo adsorvidas e dessorvidas simultaneamente. Consequentemente, as taxas de adsorção e dessorção irão atingir um estado de equilíbrio da adsorção. No equilíbrio, não podem ser observadas mudanças na concentração de soluto na superfície sólida ou no fluido. A posição de equilíbrio é

característica do sistema por inteiro, ou seja, do adsorativo, do adsorvente, do solvente, da temperatura e do pH (FAUST; ALY, 1987).

A isoterma de adsorção é importante, basicamente, para descrever como ocorre a interação adsorvente-adsorbato e para a otimização do uso de adsorventes. A partir dela tem-se a determinação de como o adsorativo será adsorvido, se a purificação requerida poderá ser obtida, a determinação da quantidade máxima a ser adsorvida e a verificação da viabilidade econômica da purificação do fluido pelo adsorvente escolhido. Assim a correlação de dados teóricos e empíricos da isoterma auxilia na operação prática do processo (TAMBOSI, 2008; AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

O formato da isoterma de adsorção fornece informações qualitativas sobre o processo de adsorção e a extensão da superfície coberta pelo adsorbato e podem ser classificadas em cinco formatos básicos. Na FIGURA 5 podem-se verificar os formatos dos cinco tipos, sendo os tipos I, II e IV os mais comuns (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

FIGURA 5 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



FONTE: Adaptado de Thomas e Crittenden (1998).

A isoterma do tipo I está associada com sistemas onde a adsorção não ocorre além da monocamada (FAUST; ALY, 1987). A isoterma do tipo II não exhibe

um limite de saturação, próximo ao primeiro ponto de inflexão a primeira camada está praticamente completa e na sequência tem-se a formação de sucessivas camadas; a isoterma do tipo III mostra um aumento constante da capacidade adsorviva com o aumento da pressão relativa; a isoterma do tipo IV é similar ao do tipo II exceto que a adsorção termina próxima de uma unidade da pressão relativa; a isoterma do tipo V é similar às do tipo III com baixas pressões relativas (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Ao longo dos anos, diversos modelos foram determinados para o estudo das isotermas, dentre eles podem-se citar as isotermas: de Langmuir, de Freundlich, de Tempkin e de Brunauer-Emmet-Teller (BET) que serão descritas a seguir.

#### 2.3.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir prevê uma representação e uma expressão matemática simples do mecanismo de adsorção. Esta descreve sistemas adsorbato-adsorvente nos quais o grau de cobertura do adsorbato é limitado a uma monocamada molecular. A isoterma foi formulada com base no equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase fluida. (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Esta isoterma é a mais popular dentre as isotermas não lineares (LEVAN; CARTA; YON, 1999).

Algumas considerações foram utilizadas para a determinação deste modelo, conforme Thomas e Crittenden (1998) e Faust e Aly (1987) apresentam:

- As moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente e não podem migrar ao longo da superfície, permanecendo neles até a dessorção;
- Cada sítio acomoda somente uma molécula (monocamada);
- A área de cada sítio é uma quantidade fixa determinada somente pela geometria da superfície;
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios, independentemente da cobertura (consequência das interações não laterais entre as moléculas de adsorbato);
- A adsorção é reversível.



### 2.3.1.2 Isoterma de Freundlich

Algumas evidências demonstram que, para vários sistemas, o calor de adsorção decresce em magnitude com o aumento da extensão da adsorção. Se o declínio do calor de adsorção é logarítmico, isto implica que os sítios de adsorção estão distribuídos exponencialmente com respeito à energia de adsorção, diferenciando-se entre grupos de sítios adsorptivos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A isoterma de adsorção de Freundlich é a mais amplamente utilizada para descrever matematicamente a adsorção em sistemas aquosos. Esta é uma expressão empírica que compreende a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos sítios e suas energias. Embora não tenha o comportamento linear necessário na região da lei de Henry, ela pode frequentemente ser utilizada para correlacionar dados de adsorventes heterogêneos dentro de uma ampla faixa de concentração (LEVAN; CARTA; YON, 1999, FAUST; ALY, 1987).

### 2.3.1.3 Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A isoterma de BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller para a generalização do modelo de Langmuir e contabilizar a adsorção em multicamadas (FAUST; ALY, 1987).

O modelo de BET está baseado em algumas considerações simplificadoras conforme são apresentadas por Thomas e Crittenden (1998) e Faust e Aly (1987):

- Cada molécula adsorvida na primeira camada serve como sítio de adsorção para a molécula a ser adsorvida na segunda camada e assim por diante;
- Não existe interação entre as moléculas adsorvidas vizinhas;
- O calor envolvido durante o preenchimento da segunda e subsequentes camadas de moléculas é igual ao calor de liquefação e, portanto, diferente do calor de adsorção da primeira camada;

Nenhuma destas considerações é estritamente verdadeira, apesar disso, a equação de BET pode ser amplamente aplicada como uma ferramenta semi-empírica para a investigação das características de adsorventes porosos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

### 2.3.1.4 Isoterma de Tempkin

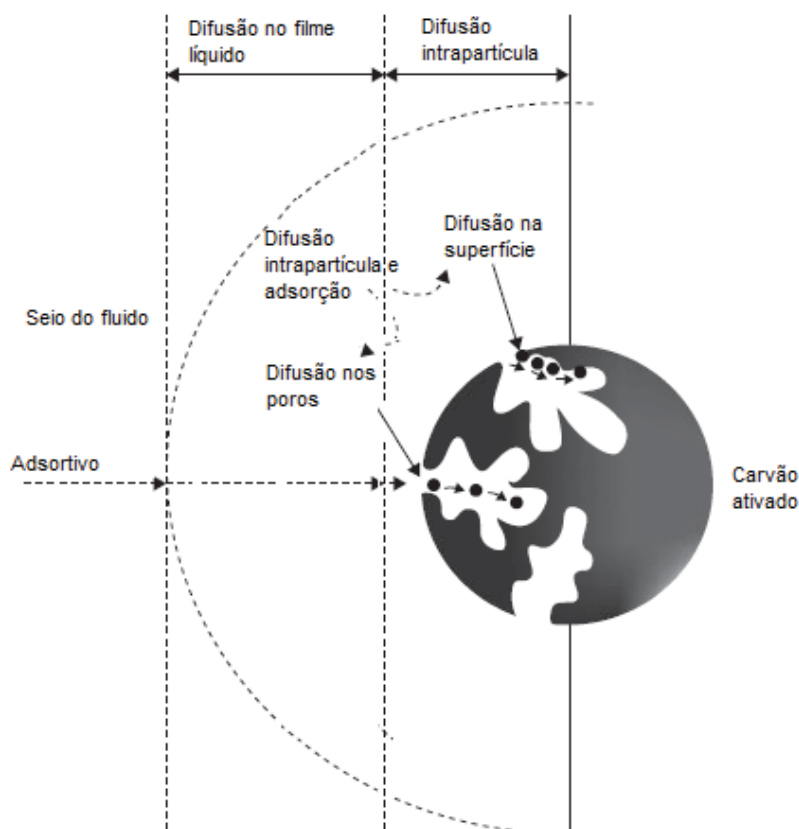
A isoterma de Tempkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada pode diminuir de forma linear, e não logarítmica, com o aumento da cobertura da superfície. Essa derivação é caracterizada pela distribuição uniforme das energias de ligação, até uma energia de ligação máxima (FOO; HAMEED, 2011).

### 2.3.2 Cinética da adsorção

O perfil cinético provê informações sobre a taxa de adsorção, o tempo de equilíbrio e a eficiência do adsorvente. E, com base na curva cinética, é possível determinar os mecanismos de transferência de massa e quais são as etapas limitantes do processo de adsorção (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

Os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção podem ser divididos em quatro etapas principais, como apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.



FONTE: Adaptado de Çeçen e Aktas (2012).

Na primeira etapa ocorre o transporte do adsorvido do seio da fase fluida para o filme de fluido formado na superfície do adsorvente. Em seguida, ocorre o transporte deste para a superfície do adsorvente, que é a difusão em filme ou difusão externa. Na terceira etapa o adsorvido é transportado para o interior da partícula de adsorvente, que seria a difusão intrapartícula ou interna, podendo ocorrer a difusão nos poros ou na superfície. E então, como última etapa tem-se a adsorção com interações entre as moléculas de adsorbato e os sítios ativos (GEORGIN, 2016; WORCH, 2012; ÇEÇEN; AKTAS, 2012; DABROWSKI, 2001).

Uma vez que a cinética da adsorção de um sistema determina o tempo de residência do adsorbato e as dimensões do reator, predizer a taxa de adsorção de um dado sistema está entre um dos mais importantes fatores para o projeto do sistema adsorvido. As informações cinéticas permitem avaliar as etapas controladoras da taxa, a qual está diretamente relacionada com as interações adsorbato/adsorvente, a energia de ativação do processo e o efeito da temperatura. Assim, é possível descrever o tempo necessário para remover os contaminantes da solução, a quantidade a ser adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido (HEYLMANN, 2015; GAUTAM et al., 2014).

Os modelos cinéticos são determinados a partir dos mecanismos de controle do processo de adsorção: a reação química (quimissorção), o controle de difusão e o coeficiente de transferência de massa. O estudo da cinética é pré-requisito para a escolha das melhores condições de operação para um processo em larga escala (YAGUB et al., 2014).

Dentre os diversos modelos cinéticos podem-se citar: o de pseudo-primeira ordem, o de pseudo-segunda ordem, o de Elovich e o de difusão intrapartícula.

#### 2.3.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem se baseia na lei de resfriamento de Newton e assume que a adsorção ocorre como decorrência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução (HEYLMANN, 2015).

Este modelo não é aplicável para todo o tempo de contato do processo de adsorção, geralmente possui boa correlação somente a partir de 30 minutos do contato entre as fases, caracterizando uma desvantagem do modelo (GAUTAM et al., 2014).

### 2.3.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Em processos onde ocorre a quimissorção o modelo de pseudo-segunda ordem é mais representativo do que o de pseudo-primeira ordem, pois o mesmo considera que a interação adsorvente/adsorbato ocorre devido às suas forças de valência. Porém, a principal deficiência deste modelo deve-se ao fato deste ser um modelo de pseudo-cinética, o que influi em constantes da taxa específicas para cada variável do sistema e, portanto qualquer alteração no sistema irá provocar mudanças em seus valores (GAUTAM et al., 2014).

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa controladora do processo é a quimissorção, envolvendo forças de valência ao longo da troca e compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorbato e os grupos funcionais da superfície do adsorvente (AHMED, 2016). Este modelo vincula na mesma equação os efeitos externos e internos da transferência de massa.

### 2.3.2.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é um dos mais usados quando os processos de adsorção relacionam-se com a quimissorção em superfície sólida e velocidade de adsorção decrescente com o tempo, devido à cobertura da camada superficial (HEYLMANN, 2015).

Este modelo considera que a adsorção ocorre somente em sítios específicos e que não existe interação entre os íons adsorvidos, e também que a energia de adsorção aumenta linearmente com a cobertura superficial. Para simplificação do modelo a concentração do adsorvivo é considerada constante e dessa forma a adsorção por carvão ativado é considerada equivalente à uma remoção governada por uma equação da taxa de ordem zero (Largitte e Pasquier, 2016).

### 2.3.2.4 Modelo de Weber e Morris

O transporte do adsorbato da solução para os poros do adsorvente ocorre por difusão intrapartícula, porém os modelos de pseudo-ordem não são capazes de representar este mecanismo. Por outro lado, o modelo de Weber e Morris considera que se a difusão intrapartícula é controladora do processo de adsorção, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo, sendo que a difusão do filme de

líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa controladora das etapas de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Além disso, a representação gráfica resultante dos processos de adsorção em sua maioria são multilíneas, denotando a presença de mais de um estágio. A porção inicial deve-se à transferência de massa externa, a parte linear à difusão intrapartícula e a faixa constante ao estágio de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir devido às concentrações de soluto extremamente baixas na solução (YANGUI, 2013).

## 2.4 CORANTES E PIGMENTOS

Os corantes e os pigmentos são poluentes gerados pelas indústrias de alimentos, borracha, papel e celulose, cosméticos, farmacêutica, automotiva e têxtil (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

Estas moléculas possuem um sistema de elétrons deslocado com ligações duplas conjugadas entre dois grupos: os cromóforos e os auxocromos. Os cromóforos são um agrupamento de átomos responsáveis pela coloração do pigmento, sendo considerados receptores de elétrons. Por sua vez, os auxocromos são doadores de elétrons que podem intensificar a coloração dos cromóforos, além de possibilitar a solubilidade e aderência dos pigmentos às fibras de tecido (ZILLE, 2005).

A classificação dos corantes é realizada com base em suas cargas quando dissolvidos em meio aquoso, como: catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos) e não iônicos (corantes dispersos) (YAGUB et al., 2014).

A maior parte dos corantes são moléculas orgânicas complexas e que devem ser resistentes inclusive à ação dos detergentes. A presença de corantes nos efluentes é um problema ambiental por serem altamente visíveis, resistentes e tóxicos. Mesmo em pequenas quantidades os corantes podem reduzir as atividades fotossintéticas dos ambientes aquáticos, devido ao impedimento da penetração da luz e do oxigênio (YAGUB et al., 2014).

Com sua origem sintética e com cadeias moleculares aromáticas complexas, os corantes são substâncias não biodegradáveis que permanecem estáveis sob diferentes condições. Além disso, possuem efeitos tóxicos diretos e indiretos ao ser

humano, estando relacionados diretamente ao surgimento de câncer, tumores, irritações de pele, alergias, defeitos congênitos e mutações genéticas (ESQUERDO et al., 2014; VAKILI et al., 2014)

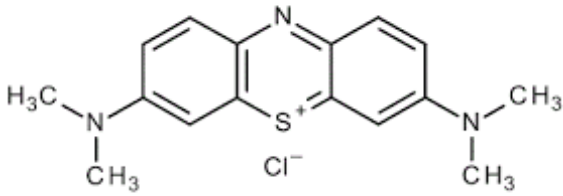
Os processos físicos, químicos ou biológicos para a remoção da cor utilizam como princípio a concentração do corante em uma lama ou em suportes sólidos, ou ainda a completa destruição da molécula de pigmento. Dentre estes podem-se citar: a filtração por membranas, a degradação fotocatalítica, a osmose reversa, a coagulação/floculação, a precipitação, a flotação, a troca iônica, a eletrólise, a redução química, a adsorção, entre outros (ESQUERDO et al., 2014).

Vale ressaltar que a adsorção, de forma geral, tem provado ser uma opção efetiva para o tratamento de fluidos poluídos com corantes (BONILLA-PATRICIOLET et al., 2017). Uma vez que este tratamento é rápido, conveniente e não atacado pelos contaminantes tóxicos, além do baixo custo inicial, da geração de subprodutos não tóxicos e do projeto e operação da unidade de tratamento ser simples (VAKILI et al., 2014).

#### 2.4.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico com uma estrutura aromática heterocíclica e é um dos principais corantes utilizados para o tingimento de algodão, madeira e seda (DENG et al., 2011). A estrutura e fórmula química, a massa molar e o comprimento de onda desta molécula são apresentados no QUADRO 2.

QUADRO 2 – AZUL DE METILENO E SUAS CARACTERÍSTICAS

Parâmetro	Característica/Valor
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Massa molar	319,85 g/mol
$\lambda_{\text{máx}}$	664 nm

FONTE: Adaptado de AHMED (2016).

Apesar de não ser reconhecido como um corante altamente tóxico, este corante pode causar efeitos danosos ao ser humano e aos animais. A exposição frequente a este corante pode causar uma lesão permanente nos olhos, se inalado, pode causar aumento da frequência cardíaca, e se ingerido por via oral produz um mau estar causando náuseas, vômito e confusão mental (AHMED, 2016).

As principais características deste tipo de corante são: a solubilidade em água, a cor brilhante, a boa resistência (com exceção de fibras naturais), e devido ao seu caráter básico contribuem para a alcalinização de estações de tratamento de efluentes (GEORGIN, 2016).

A adsorção do azul de metileno em carvão ativado ocorre devido às interações eletrostáticas e depende da carga da superfície e do pH da solução. Por sua vez, a química da superfície do adsorvente é mais influente no processo do que a sua estrutura porosa (ALTENOR et al., 2009).

## 2.5 VIABILIDADE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO E USO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FONTES ALTERNATIVAS VEGETAIS

Além da análise dos aspectos ambientais relacionados com o processo a sua viabilidade econômica é de fundamental importância para a verificação da possibilidade de implementação deste processo em larga escala, porém esta abordagem ainda é pouco apresentada. Os estudos disponíveis estão resumidos na TABELA 1.

TABELA 1 – CUSTO DE PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE DIFERENTES FONTES ATUALIZADO PARA 2018

Fonte alternativa	Processo de ativação	Custo de produção (\$/kg)	Referência
Casca de amêndoas	Física – CO <sub>2</sub>	6,31	TOLES et al., 2000
Casca de noz pecan	Química – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,93	NG et al., 2003
Casca de noz pecan	Química – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,80	KAVEESHWAR et al., 2018
Bagaço de malte	Física – Vapor d'água	3,29	VANREPPELEN et al., 2014

Fonte: o autor (2018).

Num primeiro momento, nota-se a grande variabilidade de custos de produção, o que pode ser influenciado por diversos fatores conforme Mohan et al. (2014) levantaram: a disponibilidade local do material precursor estudado, os requisitos de processo, as condições da pirólise, a disponibilidade de equipamentos e a reciclagem e tempo de vida útil do carvão ativado.

Assim, os custos irão variar de uma localidade para outra, dependerão se os equipamentos para a realização do processo já estão disponíveis ou se será implementada uma planta nova e também da produção ou não de co-produtos no mesmo processo que tenham valor agregado.

As diferenças existentes entre os processos baseados na ativação física e química têm pouca influência no custo de produção. Enquanto que a ativação física utiliza menor quantidade de equipamentos, esta possui um menor rendimento na produção do carvão ativado. Por outro lado, a ativação química possui um maior rendimento e tem a possibilidade da recuperação do agente químico, tornando-se desta maneira uma tecnologia competitiva (NG et al., 2003).

O custo do carvão ativado comercial está acima de \$7,38/kg (TOLES et al., 2000), equivalendo de 1,2 a 2,2 vezes o custo de produção de alguns dos carvões ativados a partir de precursor alternativo, demonstrando a viabilidade econômica, e trazendo ainda ganhos ambientais para o processo proposto no presente estudo.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

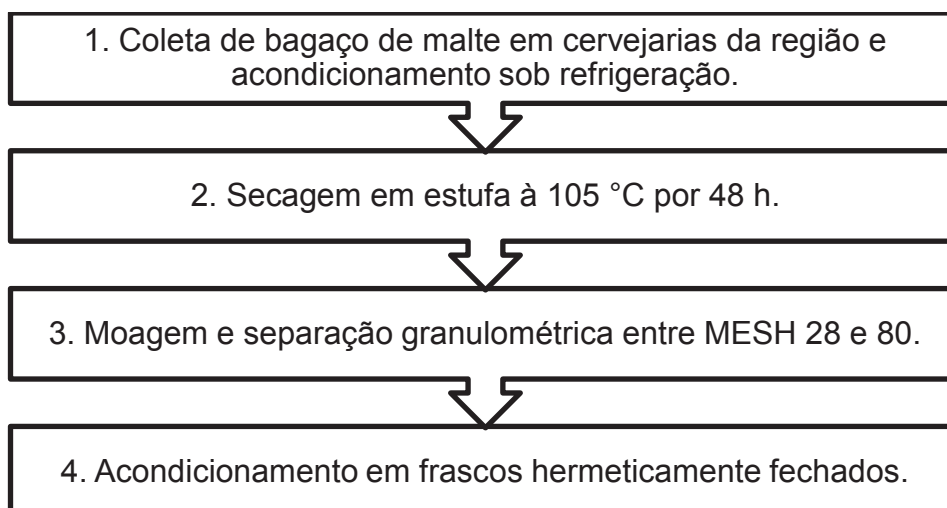
O bagaço de malte úmido foi obtido de duas microcervejarias da região de Curitiba (PR), as quais utilizam apenas o malte de cevada na etapa de mostura. Após a coleta, o material foi acondicionado em sacos plásticos sob refrigeração a temperatura de aproximadamente 3 °C. Em torno de 15 kg de bagaço de malte úmido foi coletado para a realização do estudo, sendo verificadas as características de coloração e odor do material.

Uma quantidade de aproximadamente 0,5 kg de bagaço de malte foi pesada e disposta em bandejas de alumínio de cada vez. A etapa de secagem foi realizada em uma estufa (*Biomatic*, mod. 306) na temperatura de aproximadamente 105 °C por 48 h.

O bagaço de malte após a secagem foi moído e classificado em peneiras com o diâmetro variando entre 0,177 mm (mesh 80) e 0,6 mm (mesh 28). Estas partículas foram acondicionadas em frascos plásticos hermeticamente fechados e escuros para a proteção da luz, evitando também a contaminação do material a ser utilizado nas etapas seguintes.

As partículas com granulometria fora desta faixa foram descartadas do processo. As etapas de preparação do bagaço de malte, o material precursor, conforme foi apresentado anteriormente estão resumidas na representação esquemática apresentada na FIGURA 7.

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR.



FONTE: o autor (2018).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

#### 3.2.1 Determinação da umidade do bagaço de malte úmido

A determinação da umidade foi medida para cada batch de secagem e após foi calculado o valor médio de umidade do total de amostra coletada. As massas antes da secagem e após secagem e resfriamento foram medidas em balança de precisão (Marte, modelo AS5500C), com os valores medidos a partir da Equação (1) foi possível determinar o teor de umidade.

$$Umidade(\%) = \left( 1 - \frac{m_{seco}}{m_{úmido}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Sendo:

$m_{seco}$  – massa do bagaço de malte seco (g)

$m_{úmido}$  – massa do bagaço de malte úmido (g)

#### 3.2.2 Composição química do bagaço de malte

As análises da composição química do bagaço de malte, umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, foram realizadas seguindo a norma ASTM D3172 (2002).

- Umidade: A determinação da umidade foi realizada por secagem em estufa com temperatura controlada a 105 °C por 24 h.
- Material volátil: A quantidade de material volátil foi obtida pela queima em forno mufla com cadinho fechado a 900 °C por um período de sete minutos.
- Cinzas: A determinação das cinzas foi realizada por meio da carbonização da amostra em forno mufla a uma temperatura de 700 °C durante um período de 6 h.
- Carbono fixo: A quantidade de carbono fixo (CF) foi determinada a partir da diferença entre a massa inicial de amostra ( $m_i$ ) e as demais análises de umidade (UM), cinzas (CI) e material volátil (MV), de acordo com a Equação (2).

$$CF = m_i - UM - CI - MV \quad (2)$$

### 3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de determinação da variação da massa de amostra, seja como perda ou ganho, em função da temperatura e do tempo, sob uma atmosfera inerte ( $N_2$ ) ou reduzida (ar sintético) e com variação de temperatura controlada.

Uma curva que auxilia na análise do TGA é a sua derivada (DTG) na qual é possível identificar em quantas etapas ocorre o processo da decomposição térmica. Neste sentido, com o objetivo de determinar as etapas de decomposição térmica do bagaço de malte foi realizada neste trabalho a análise termogravimétrica utilizando o equipamento TGA (*Thermogravimetric Analyzer*) 4000 Perkin Elmer.

Uma amostra de bagaço de malte previamente seco em estufa (105 °C/24 h) foi submetida à análise sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 20 mL/min, em amostrador de platina e com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura variando entre 30 °C e 995 °C.

### 3.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para se obter informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos presentes em uma amostra sólida, proporcionando a observação e a análise de características microestruturais, revelando imagens tridimensionais das amostras.

O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU com aumentos de 150 a 7.000 vezes, com potencial de 15,0 kV. Este equipamento possui resolução de 3 nm e analisa aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundário.

### 3.2.5 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

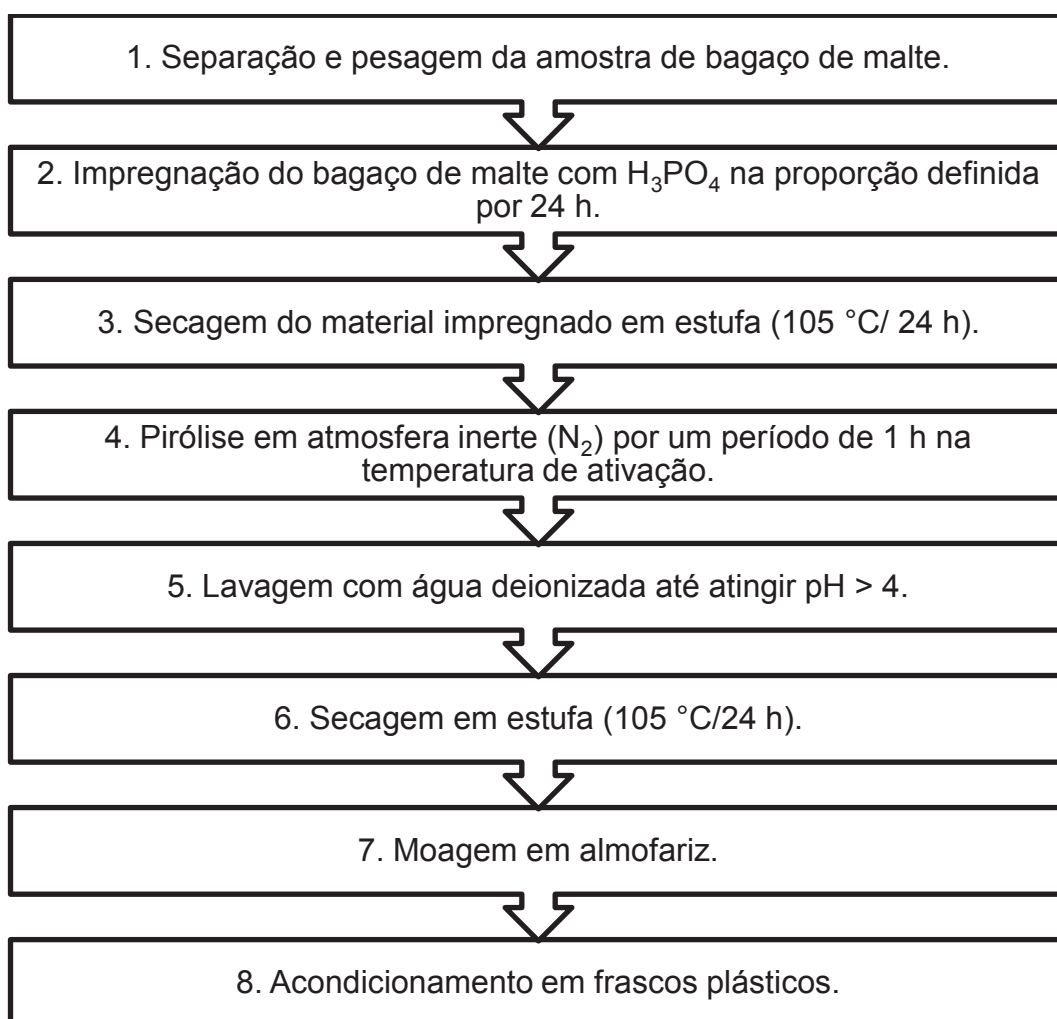
A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva possibilita uma microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na superfície da amostra. Dessa forma, para se obter a análise elementar do bagaço de malte, foi realizado um EDS de campo, ou seja, avaliou-se durante 3 minutos os compostos químicos presentes em uma área específica da amostra.

Para tal, o equipamento utilizado foi o mesmo microscópio da análise de microscopia eletrônica com a ajuda de um software AZ Tech (*Advanced*) com detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup>, o qual possibilita conhecer quais elementos estão presentes na amostra e, de forma aproximada, em qual quantidade.

### 3.3 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A partir de dados da literatura o presente estudo desenvolveu uma metodologia para a preparação do carvão ativado e a otimização do processo. Com o bagaço de malte seco, moído e classificado foi realizado um processo de ativação química da amostra. O processo utilizado para a produção do carvão ativado é apresentado esquematicamente na FIGURA 8.

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO



FONTE: o autor (2018).

### 3.3.1 Otimização do processo de produção de carvão ativado

A otimização do processo teve por objetivo a maximização do rendimento na produção de carvão ativado e do número de azul de metileno. Dessa forma, foi realizado um planejamento experimental para a avaliação dos parâmetros que possuem maior influência, conforme a literatura, no processo de produção de carvão ativado por ativação química. Dentre os diversos parâmetros de processo foram escolhidos a razão de impregnação e a temperatura de ativação.

Para o aperfeiçoamento do processo produtivo e obtenção do carvão ativado foi utilizado o planejamento fatorial de  $2^2$  com ponto central. A temperatura de ativação foi variada de 500 a 700 °C e a razão de impregnação de 1:1 a 1:3.

A definição dos níveis da matriz do planejamento experimental é apresentada na TABELA 2.

TABELA 2 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Parâmetro	-1	0	+1
Razão de impregnação (g de BM/g de $H_3PO_4$ )	1:1	1:2	1:3
Temperatura de ativação (°C)	500	600	700

FONTE: o autor (2018).

Os dados foram analisados utilizando o *software* Design-Expert 11 (Stat-Ease, EUA) e para todas as análises considerou-se um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) e a função desejabilidade foi escolhida para a determinação do ponto ótimo.

A combinação dos parâmetros e a nomenclatura de cada amostra são apresentadas na TABELA 3.

TABELA 3 – PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DE  $2^2$  COM PONTO CENTRAL

Amostra	Razão de impregnação	Temperatura de ativação (°C)
Q1	-1 (1:1)	-1 (500)
Q2	-1 (1:1)	1 (700)
Q3	1 (1:3)	-1 (500)
Q4	1 (1:3)	1 (700)
Q5	0 (1:2)	0 (600)

FONTE: o autor (2018).

O planejamento foi realizado de modo aleatório, em triplicata, sendo sorteado a cada dia, de modo a não haver qualquer influência nos ensaios.

### 3.3.2 Processo de impregnação

A impregnação do bagaço de malte previamente preparado foi realizada com o ácido fosfórico de pureza analítica (ALPHATEC) em uma solução aquosa contendo 85% em massa do agente desidratante (14,71 mol/L) seguindo as proporções estequiométricas e razões de impregnação pré-definidas. Uma amostra de material precursor de 25,0 g foi utilizada em cada ensaio.

A mistura da solução de ácido fosfórico e do bagaço de malte permaneceu a temperatura ambiente por um tempo de contato de aproximadamente 24 h. Após este tempo, o material foi seco em uma estufa com uma temperatura de aproximadamente 105 °C por um período de 24 h.

### 3.3.3 Processo de ativação

O processo de ativação foi realizado por meio da pirólise do material impregnado sob atmosfera inerte por um tempo de ativação de 1 h utilizando para isso diferentes temperaturas de ativação seguindo o planejamento experimental.

Com o intuito de avaliar a etapa da reação de pirólise do processo de produção do carvão ativado e seus parâmetros foi projetado e desenvolvido um aparato experimental que foi utilizado na obtenção de diferentes ensaios. Este consistiu de um sistema de alimentação dos gases para a inertização do reator durante todo o processo de ativação, de um sistema para a realização da reação de pirólise e de um sistema para a exaustão dos gases liberados durante o processo, como apresentado, de maneira simplificada, na FIGURA 9.

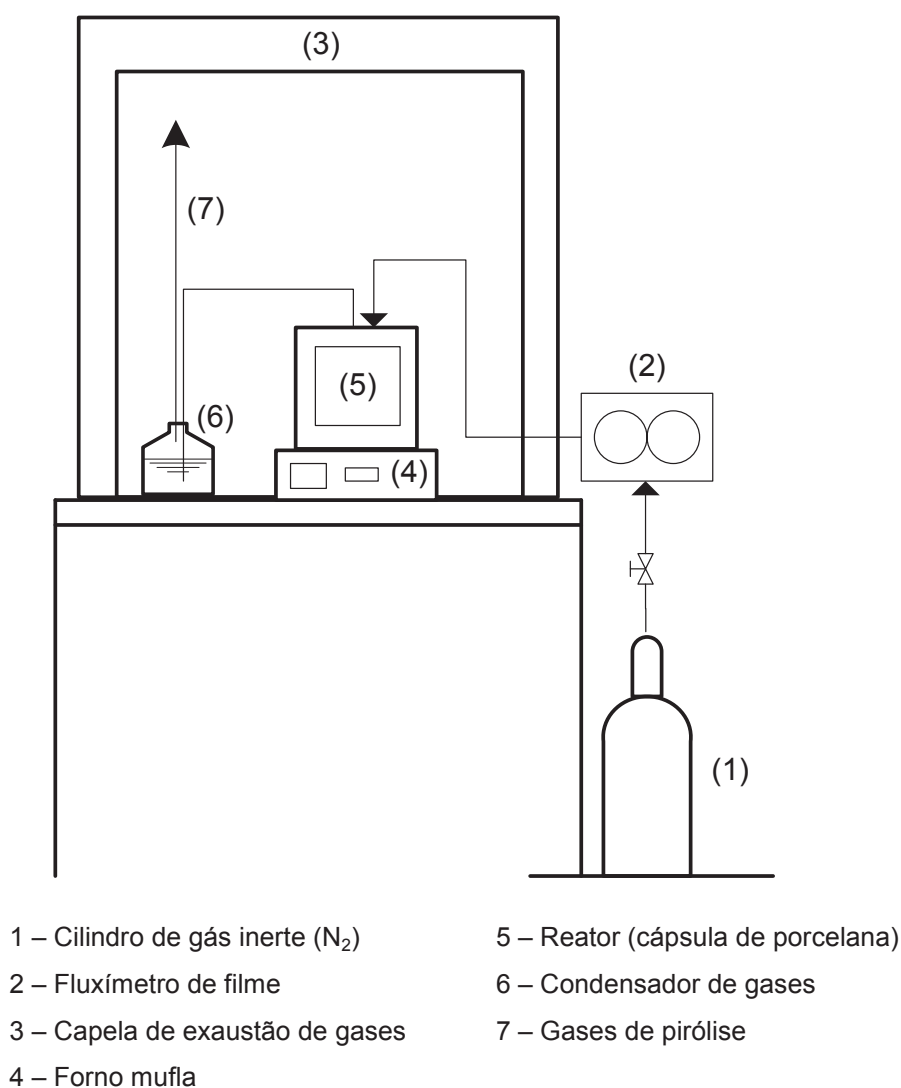
O sistema de alimentação do gás nitrogênio com pureza de 99,95% consistiu de um cilindro de gás de 1 m<sup>3</sup> com uma válvula reguladora e redutora de pressão. O gás foi alimentado no sistema de pirólise por uma tubulação de cobre de 1/8" e vazão em torno de 15 NL/h, sendo utilizado um fluxímetro de filme (ASA, 5 a 65 NL/h) para a leitura da vazão, durante todo o período de ativação.

O sistema de pirólise consistiu de um forno (EDGCON 3P 3000), com uma variação de temperatura controlada e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até

atingir a temperatura de ativação. A amostra impregnada foi acondicionada em cápsulas de porcelana no centro da área do forno previamente inertizado.

Os gases liberados durante a reação de pirólise, os quais podem ser condensáveis ou incondensáveis, saíram por uma tubulação de cobre de 1/8", passando por um frasco condensador. Os demais gases não condensados foram exauridos para a atmosfera por um sistema de exaustão.

FIGURA 9 – ESQUEMA UTILIZADO PARA A PIRÓLISE DO BAGAÇO DE MALTE



FONTE: o autor (2018).

Ao final do processo, o carvão ativado produzido passou por seguidas lavagens para a retirada de produtos indesejados formados na reação de pirólise e o excesso de ácido fosfórico utilizado. A lavagem foi realizada sucessivas vezes com água deionizada com temperatura em torno de 70 °C até atingir o pH superior a 4,0.

### 3.3.4 Rendimento na produção de carvão ativado

O rendimento na produção do carvão ativado é definido como uma relação entre a massa final que foi transformada em carvão ativado e a massa inicial de bagaço de malte, e pode ser obtido de acordo com a Equação (3).

$$\eta = \left( \frac{m_{CAf}}{m_{Bmi}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Sendo:

$\eta$  - rendimento na produção de carvão ativado (%)

$m_{Bmi}$  – massa inicial de bagaço de malte (g)

$m_{CAf}$  – massa final de carvão ativado produzido (g)

## 3.4 CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO

### 3.4.1 Carvão ativado comercial

Para o efeito comparativo da eficiência dos carvões ativados produzidos no presente estudo foi utilizado um carvão ativado de uso comercial (CLARIMEX MP4) como padrão. Este carvão apresenta-se no formato de pellets, para a realização do estudo foi necessária a moagem do mesmo em almofariz e peneiramento com a utilização apenas das partículas com diâmetro abaixo de 1 mm.

### 3.4.2 Número de azul de metileno

A determinação do número de azul de metileno foi utilizada para a verificação da mesoporosidade de carvões ativados. A análise foi conduzida sob agitação contínua a temperatura controlada com o equipamento shaker (Nova Ética, modelo 430-RDBP) conforme procedimento apresentado por Gonçalves et al. (2014b).

Para isto, aproximadamente 0,5 g de carvão ativado foi colocado em contato com 50 mL da solução de azul de metileno (8 mg/L) mantidos sob agitação constante de 120 rpm, a temperatura aproximada de 30 °C por um período de contato de 24 horas. Ao final da agitação foi realizada uma filtração e a



concentração remanescente de corante no filtrado foi determinada por absorvância utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Pró-Análise, UV1100) com um comprimento de onda de 664 nm.

O número de azul de metileno ou a porcentagem de remoção pode ser representado pela relação entre a concentração final de azul de metileno e a sua concentração inicial e foi determinado pela Equação (4).

$$R = \left( 1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo:

R – remoção de azul de metileno (%)

$C_i$  – concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)

$C_f$  – concentração final da solução de azul de metileno (mg/L)

Para a determinação da concentração do azul de metileno no filtrado a partir dos dados de absorvância foi previamente preparada uma curva-padrão. Esta curva corresponde à relação gráfica entre os valores de absorvância (A) e os de concentração (C), podendo ser estabelecido um fator de conversão de valores de uma variável a outra.

A partir de soluções de concentração conhecida foi medido a sua absorvância no espectrofotômetro, e com a linearização desta curva foi possível determinar um fator de calibração de acordo com a Equação (5).

$$C_d = A_d \cdot FC \quad (5)$$

Sendo:

$C_d$  – Concentração da solução desconhecida (mg/L)

$A_d$  – Absorvância correspondente à amostra desconhecida

FC – Fator de calibração (média dos valores de  $C_{\text{padrão}}/A_{\text{padrão}}$ ) (mg/L)

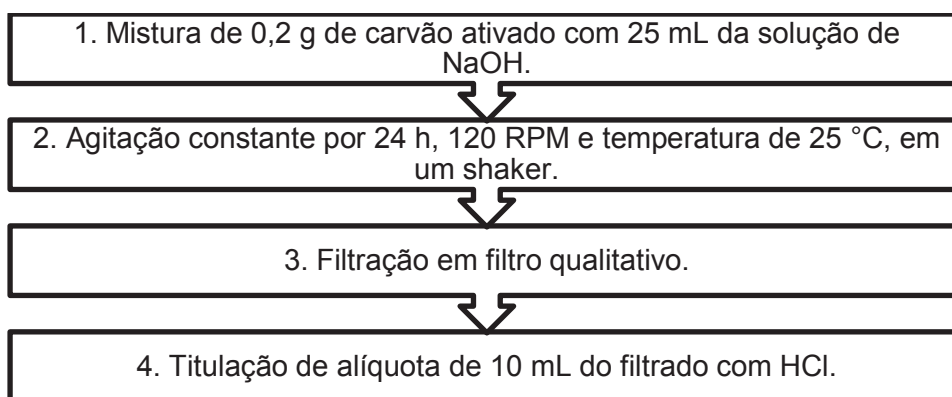
### 3.4.3 Análise da característica ácida e básica de superfície

Com o intuito de avaliar a natureza dos grupos superficiais do carvão ativado foram realizadas análises de acidez e basicidade, seguindo a metodologia apresentada por Foo e Hameed (2011).

De acordo com esta metodologia para a determinação dos grupos ácidos presentes na superfície do carvão ativado foram adicionados 0,2 g de carvão ativado em 25 mL de solução 0,05 M de hidróxido de sódio.

A mistura foi mantida sob agitação constante por um período de 24 h com rotação de 120 rpm e temperatura de aproximadamente 25 °C. Após este período, a solução resultante foi filtrada e uma alíquota de 10 mL foi retirada do filtrado e titulada com ácido clorídrico (0,05 M), utilizando como indicador a fenolftaleína. As etapas desenvolvidas nesta análise são mostradas na FIGURA 10.

FIGURA 10 – ANÁLISE DO CARÁTER ÁCIDO DO CARVÃO ATIVADO.



FONTE: o autor (2018).

O procedimento experimental utilizado para a determinação do caráter básico do carvão ativado foi semelhante ao apresentado na FIGURA 10 para os grupos ácidos, porém a solução inicial foi de ácido clorídrico (0,05 M) e a alíquota de filtrado foi titulada com o hidróxido de sódio (0,05M). A quantificação dos grupos ácidos ou básicos é dada pela Equação (6).

$$F_x = \frac{V_{si} \cdot C_{tiu} (V_{branco} - V_{tit})}{V_{al} \cdot m_{ad}} \quad (6)$$

Sendo:

$F_x$  – Quantidade de grupos funcionais ácidos ou básicos por unidade de massa do carvão ativado (mmol/g)

$V_{si}$  – Volume de solução inicial (mL)

$C_{tiu}$  – Concentração molar da solução do titulante (mol/L)

$V_{tit}$  – Volume gasto de titulante para a titulação da amostra (mL)

$V_{\text{branco}}$  – Volume gasto do titulante para a titulação do branco (mL)

$V_{\text{al}}$  – Volume da alíquota de filtrado utilizado na titulação (mL)

$m_{\text{ad}}$  – massa de adsorvente (g)

#### 3.4.4 Espectroscopia de Infravermelho (I.R.)

A espectroscopia no infravermelho é o método espectroscópico mais comumente utilizado devido à diversas razões, tais como: a rapidez, a sensibilidade, a facilidade de manipulação e a possibilidade de análise de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada na identificação de grupos funcionais de carvão ativado (ROCHA, 2014).

A análise de FTIR foi realizada com o equipamento FT-IR BRUKER VERTEX 70 com velocidade do *scanner* de 10 kHz. O modo utilizado foi por transmitância com pastilha de KBr e a faixa espectral variou entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e varredura de 32 scans.

### 3.5 APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

A aplicação do carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte na adsorção de azul de metileno foi verificada pela eficiência de remoção do corante em solução aquosa e da capacidade adsortiva apresentada pelo adsorvente.

A eficiência de remoção é obtida pela determinação do número de azul de metileno, seguindo o procedimento apresentado no item 3.4.2, no qual é verificada a quantidade que foi removida de azul de metileno em porcentagem, relacionando a concentração inicial e final do corante.

Enquanto que a capacidade adsortiva do carvão ativado relaciona a massa de adsorvido que foi adsorvida por massa de adsorvente, conforme a Equação (7).

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_i - C_f)}{m_{\text{ad}}} \cdot V \quad (7)$$

Sendo:

$q_{\text{ads}}$  - Capacidade adsortiva do carvão para o azul de metileno (mg/g)

$C_i$  – Concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)

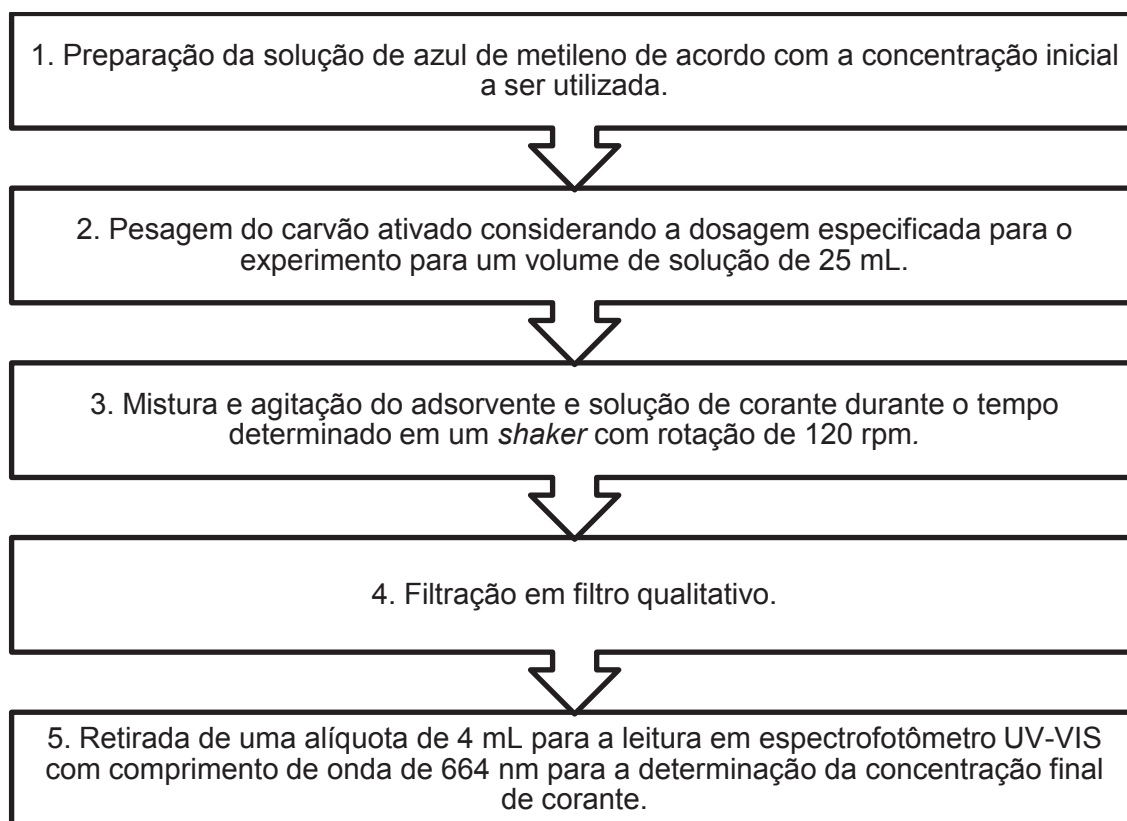
$C_f$  – Concentração final da solução de azul de metileno (mg/L)

$m_{ad}$  – Massa de adsorvente (g)

$V$  – Volume da solução inicial (L)

Os ensaios foram realizados utilizando um *shaker* (Nova Ética, modelo 430-RDBP) com velocidade de agitação aproximada de 120 rpm e em triplicata. As soluções foram preparadas com o azul de metileno CI-52015 (CASA DA QUÍMICA). Amostras de carvão ativado do bagaço de malte (CBM) e de carvão ativado comercial (CAC) foram comparadas em todos os ensaios. O procedimento seguido de forma geral pode ser representado esquematicamente na FIGURA 11.

FIGURA 11 – APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.



FONTE: o autor (2018).

### 3.5.1 Influência da dosagem de carvão ativado

A dosagem de carvão ativado foi o primeiro parâmetro de processo avaliado. O seu teor na solução variou entre 1 e 4 g/L, com as demais condições experimentais fixas conforme apresentado na TABELA 4.

TABELA 4 – EFEITO DA DOSAGEM DE CARVÃO ATIVADO NA ADSORÇÃO

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição experimental</b>
Dosagem de carvão ativado (g/L)	1, 2, 3 e 4
Temperatura (°C)	30
Concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)	250
Tempo de contato (h)	24

FONTE: o autor (2018).

### 3.5.2 Influência da concentração inicial de azul de metileno

A concentração inicial de azul de metileno foi outro parâmetro que foi avaliado, o qual variou entre 100 e 400 mg/L. Para uma melhor compreensão do efeito deste parâmetro relacionado à dosagem de carvão ativado, foram utilizadas duas diferentes dosagens de 1 e 4 g/L, as demais condições experimentais estão descritas na TABELA 5.

TABELA 5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AZUL DE METILENO NA ADSORÇÃO

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição experimental</b>
Dosagem de carvão ativado (g/L)	1 e 4
Temperatura (°C)	30
Concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)	100, 200, 300 e 400
Tempo de contato (h)	24

FONTE: o autor (2018).

### 3.5.3 Determinação da cinética e influência do tempo de contato

A influência do tempo de contato na adsorção, bem como a determinação da cinética envolvida no processo foi verificada por um período total de 48 horas. No início, foram extraídas amostras a cada 10 min até o tempo de 1 h de contato, após este tempo foram retiradas amostras em 2, 4, 8, 12, 24 e 48 horas. As demais condições experimentais (temperatura, dosagem de adsorvente e concentração inicial de azul de metileno) permaneceram fixas como apresentado na TABELA 6.

TABELA 6 – EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO

Parâmetro	Condição experimental
Dosagem de carvão ativado (g/L)	2
Temperatura (°C)	30
Concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)	250
Tempo de contato (h)	0 a 48

FONTE: o autor (2018).

A modelagem cinética da adsorção foi avaliada a partir da análise de quatro modelos cinéticos, ou seja, modelo de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de Elovich e de Weber e Morris ou difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo primeira ordem pode ser representado pela Equação (8).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Sendo:

$k_1$  – constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$  e  $q_t$  – quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente (mg/g)

A solução da equação diferencial (8) por integração utilizando as condições de contorno iniciais ( $q_t = 0$  para  $t = 0$ ) e para qualquer  $t \neq 0$ , tem-se  $q_t$ , fornece  $q_t$  em função do tempo. Após a sua linearização é obtida a Equação (9) a partir da qual obtém-se o valor de  $k_1$  por meio do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  em função de  $t$ .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (9)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem representado pela Equação (10) pode ser integrado com as condições de contorno iniciais obtendo  $q_t$  em função do tempo, e após a sua linearização obtém-se a Equação (11).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

Sendo:

$k_2$  – constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g/(mg.min))

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos por meio da intersecção e da inclinação da curva apresentada no gráfico de  $(t/q_t)$  em função de  $t$ .

Por outro lado, o modelo de Elovich é uma equação diferencial não linear, representado na Equação (12) e que a partir da sua solução integral com as condições de contorno iniciais e posterior linearização, obtém-se a Equação (13).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta q_t} \quad (12)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (13)$$

Sendo:

$\alpha$  – taxa de adsorção inicial (mg/(g.min))

$\beta$  – constante de dessorção (mg/g)

O gráfico de  $(q_t)$  em função de  $\ln(t)$  fornece uma reta em que se obtêm os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.

Já o modelo de Weber e Morris, que avalia a difusão intrapartícula, pode ser representado pela Equação (14).

$$q_t = K_d \cdot t^{0.5} + C \quad (14)$$

Sendo:

$K_d$  – coeficiente de difusão intrapartícula (mg/(g.min<sup>0.5</sup>))

$C$  – constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g)

Os valores de  $K_d$  e  $C$  podem ser obtidos a partir da inclinação e intersecção da curva de  $q_t$  em função de  $t^{0.5}$ , respectivamente.

### 3.5.4 Isotermas de adsorção e a influência da temperatura

Para a determinação do efeito da temperatura, a mesma foi variada entre 20 e 40 °C e a concentração inicial de azul de metileno variou entre 100 e 500 mg/L, as condições experimentais utilizadas são apresentadas na TABELA 7.

TABELA 7 – EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

Parâmetro	Condição experimental
Dosagem de carvão ativado (g/L)	2
Temperatura (°C)	20, 30 e 40
Concentração inicial da solução de azul de metileno (mg/L)	100, 200, 300, 400 e 500
Tempo de contato (h)	24

FONTE: o autor (2018).

As isotermas de adsorção foram determinadas avaliando-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Tempkin.

O modelo de adsorção de Langmuir pode ser descrito pela Equação (15), que após a linearização chega-se a Equação (16).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (16)$$

Sendo:

$q_m$  e  $q_e$  – quantidades adsorvidas por grama de adsorvente máxima e no equilíbrio, respectivamente (mg/g)

$K_L$  – constante de adsorção de Langmuir (L/mg)

$C_e$  – concentração da solução no equilíbrio (mg/L)

A construção do gráfico de  $1/q_e$  em função de  $1/C_e$  permitirá a obtenção dos valores dos parâmetros  $K_L$  e  $q_m$ .



O modelo de Langmuir utiliza um indicativo do grau de cobertura da superfície da adsorção, chamado de  $R_L$  ou fator de separação, o qual pode ser obtido pela Equação (17).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (17)$$

Sendo:

$C_i$  – concentração inicial de azul de metileno (mg/L)

A variação dos valores de  $R_L$  indica o tipo de adsorção que irá ocorrer, dentre os tipos citados o processo pode ser irreversível, favorável, linear ou desfavorável, conforme valores apresentados no QUADRO 3.

QUADRO 3 – VALORES DE  $R_L$  E O TIPO DE ADSORÇÃO

$R_L$	Tipo de adsorção
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável

FONTE: Adaptado de Yagub et al. (2014).

As isotermas de adsorção podem ainda ser representadas pelo modelo de Freundlich, representado pela Equação (18) e sua forma linearizada pela Equação (19).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (18)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (19)$$

Sendo:

$q_e$  – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

$C_e$  – concentração de equilíbrio da solução (mg/L)

$1/n$  – constante relacionada à heterogeneidade da superfície

$K_F$  – constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)}/\text{g}$ )

E a determinação dos parâmetros  $K_F$  e  $1/n$  pode ser obtida a partir do gráfico de  $\log(q_e)$  em função de  $\log(C_e)$ .

O modelo de Tempkin pode ser utilizado para o ajuste dos dados das isotermas de adsorção, o qual é representado pela Equação (20) e sua forma linearizada pela Equação (21), sendo que o seu índice  $\beta$  pode ser calculado por meio da Equação (22).

$$q_e = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot C_e) \quad (20)$$

$$q_e = \beta \cdot \ln \alpha + \beta \cdot \ln(C_e) \quad (21)$$

$$\beta = \frac{RT}{b_T} \quad (22)$$

Sendo:

$\alpha$  – constante de ligação no equilíbrio (energia de ligação máxima) (L/g)

$\beta$  – correspondente à entalpia de adsorção

$b_T$  – constante de Tempkin relacionada ao calor de adsorção (J/mol)

$R$  – constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

$T$  – temperatura absoluta (K)

### 3.5.5 Dados termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção tais como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), a variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S^0$ ) podem ajudar a elucidar os mecanismos e o comportamento da adsorção em um sistema isolado para diferentes temperaturas (LIN et al., 2013).

Para a determinação de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  foi utilizada a relação entre a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir ( $K_L$ ) e a energia livre de Gibbs para qualquer temperatura conforme a equação (23).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (23)$$

Sendo:

R – constante universal do gases (8,314 J/mol.K)

T – temperatura absoluta (K)

O gráfico de  $\ln(K_L)$  *versus*  $1/T$  fornece os valores de entropia e entalpia. A energia livre de Gibbs é então obtida em qualquer temperatura pela equação (24).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (24)$$

### 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A estimativa dos efeitos de diferentes variáveis nas respostas obtidas a partir dos experimentos e análises desenvolvidos neste trabalho foi determinada a partir de uma análise de variância (ANOVA). Dessa forma os foi verificada a significância estatística de cada um dos fatores a nível de 5% ( $p < 0,05$ ) para a variável resposta.

Ainda em alguns casos foi realizado o teste de Tukey para verificar em quais grupos que ocorreram as diferenças nas médias.

A determinação do ajuste dos dados experimentais aos modelos estudados foi realizada utilizando o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e o somatório do quadrado dos resíduos (SSR).

O *software* utilizado nas análises estatísticas foi o Design-Expert 11 (Stat-Ease, EUA).

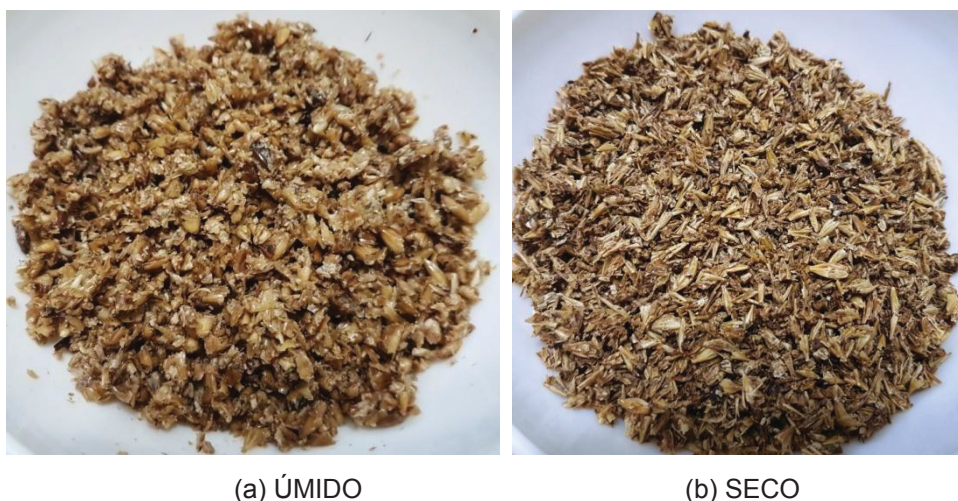
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

O bagaço de malte coletado nas microcervejarias da região de Curitiba/PR apresentava odor característico do malte, levemente fermentado. Assim, para o correto acondicionamento do material é necessário mantê-lo sob refrigeração, evitando desta forma a sua deterioração.

O material possui uma coloração caramelo que está diretamente relacionada com o nível de torra do malte utilizado. A amostra úmida e após a secagem pode ser visualizada na FIGURA 12.

FIGURA 12 – BAGAÇO DE MALTE



Fonte: o autor (2017).

Após a secagem, o bagaço de malte foi moído e passou por um agitador de peneiras para a separação granulométrica, sendo que apenas as partículas de tamanho entre mesh 80 e 28 (0,177 e 0,6 mm, respectivamente) foram armazenadas para a utilização nas demais análises e processos. As partículas acima desta faixa foram moídas novamente, enquanto que as partículas abaixo da faixa determinada receberam a destinação adequada.

A faixa escolhida para o experimento foi determinada a partir de testes preliminares, levando-se em consideração que menores tamanhos implicam em um menor rendimento, enquanto que tamanhos maiores de partícula influenciam em um

produto final mais heterogêneo. A característica visual de cada uma das classes granulométricas pode ser visualizada na FIGURA 13.

FIGURA 13 – BAGAÇO DE MALTE SECO E MOÍDO – CLASSIFICAÇÃO



(a) Partículas menores que mesh 80.



(b) Partículas com mesh entre 80 e 28.



(c) Partículas maiores que mesh 28.

FONTE: o autor (2018).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

### 4.2.1 Determinação da umidade do bagaço de malte úmido

O bagaço de malte úmido foi obtido em duas microcervejarias e foi dividido em oito lotes para o processo de secagem. A umidade de cada lote é apresentada na TABELA 8.

TABELA 8 – UMIDADE DO BAGAÇO DE MALTE ÚMIDO

Lote	Microcervejaria	Umidade
1	A	72,30
2	A	73,83
3	A	72,65
4	A	72,99
5	A	73,88
6	B	77,49
7	B	79,00
8	B	79,80

Fonte: o autor (2018).

A partir da análise da umidade dos oito lotes apresentados acima, obteve-se uma umidade média de  $76,23 \pm 3,03\%$ . O resultado determinado está em acordo com os valores obtidos por Cordeiro et al. (2012) e Vanreppelen et al. (2014), 75,45% e 74,5%, respectivamente.

O elevado valor do desvio padrão pode estar relacionado devido à utilização de diferentes lotes de bagaço de malte de duas microcervejarias distintas. Uma vez que os lotes da cervejaria B possuem uma umidade maior de 79,40%, enquanto que os lotes da cervejaria A apresentam uma umidade média de 73,97%.

Apesar das duas microcervejarias não utilizarem adjuntos em seus processos, faz-se necessária homogeneização dos lotes de bagaço de malte coletados, para que dessa forma não ocorra interferência nas análises e experimentos realizados na sequência.



#### 4.2.2 Composição química do bagaço de malte

A determinação da composição química do material precursor (umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo) é de fundamental importância, pois esta influenciará na formação dos produtos durante o processo de pirólise.

Uma vez que as cinzas irão permanecer no material após o processo de ativação e pirólise, estas irão influenciar nas características adsorptivas do adsorvente. Além disso, a quantidade de cinzas é dependente do tipo de biomassa e da sua composição química.

Ainda, o carvão ativado produzido será enriquecido com o carbono fixo, portanto, altos teores de carbono fixo aumentam o rendimento do processo. Enquanto que a quantidade de material volátil elevada permite a formação de uma estrutura porosa bem desenvolvida, pois com a sua liberação são formados os poros.

A composição química do bagaço de malte determinada no presente estudo foi de 7,03% de umidade, de aproximadamente 74,09% de material volátil, em torno de 3,34% de cinzas e carbono fixo aproximado de 22,37%. Um comparativo com os resultados obtidos para diferentes fontes alternativas vegetais é apresentado na TABELA 9.

TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DIVERSOS RESÍDUOS VEGETAIS

Material precursor	Material volátil (%) <sup>*</sup>	Cinzas (%) <sup>*</sup>	Carbono fixo (%) <sup>*</sup>	Referência
<b>Bagaço de malte de cevada</b>	<b>74,09 ± 0,24</b>	<b>3,34 ± 0,07</b>	<b>22,37 ± 0,24</b>	<b>Presente estudo</b>
Bagaço de malte de cevada	76,01	3,95	20,05	GONÇALVES; NAKAMURA; VEIT, 2014
Bagaço de malte de trigo	80,51	2,36	17,13	HABIB et al., 2013
Bagaço de cana de açúcar	82,5	5,6	11,9	CARRIER et al., 2012
Casca de pistache	76,5	1,0	22,5	NIKSIAR; NASERNEJAD, 2017
Caroço de oliva	78,36	1,40	20,24	GÓMEZ et al., 2016

Fonte: o autor (2018).

<sup>\*</sup> Dados em base seca.

O bagaço de malte do presente estudo apresentou uma quantidade de cinzas em torno de 3,34%, em conformidade com o valor determinado por outros estudos para o mesmo material, vale ressaltar Gonçalves, Nakamura e Veit (2014) que obtiveram 3,95%.

Ainda, a quantidade de cinzas determinada para diferentes materiais precursores ficou dentro da faixa de 1,0 e 5,6 %, portanto o bagaço de malte aqui utilizado apresentou um valor médio dentro desta faixa, denotando que este é um material com característica desejável para a obtenção de um bom adsorvente.

A concentração de carbono encontrado no presente estudo foi de  $22,37 \pm 0,24\%$  e em um comparativo com os demais resíduos vegetais apresentou um valor superior, exceto para as cascas de pistache que apresentaram um valor próximo de 22,5%, conforme estudo de Niksiar e Nasernejad (2017).

Considerando a realidade brasileira, o bagaço de malte possui uma vantagem em sua utilização aqui no Brasil, devido à grande disponibilidade, uma vez que o país é o terceiro maior produtor mundial de cerveja com a produção de 14,1 bilhões de litros da bebida em 2016 (CERVBRASIL, 2016). Considerando que a cada 100 L de cerveja são gerados 20 kg de bagaço de malte seco (REINOLD, 1997) tem-se um volume aproximado de 2,82 bilhões de kilogramas do resíduo sendo gerado anualmente.

Assim, este resíduo apresenta-se com as características requeridas para um bom precursor de material adsorvente, pois além da baixa quantidade de cinzas e grande quantidade de carbono fixo e material volátil, está disponível em grande quantidade ao longo do ano.

#### 4.2.3 Caracterização da degradação térmica do bagaço de malte

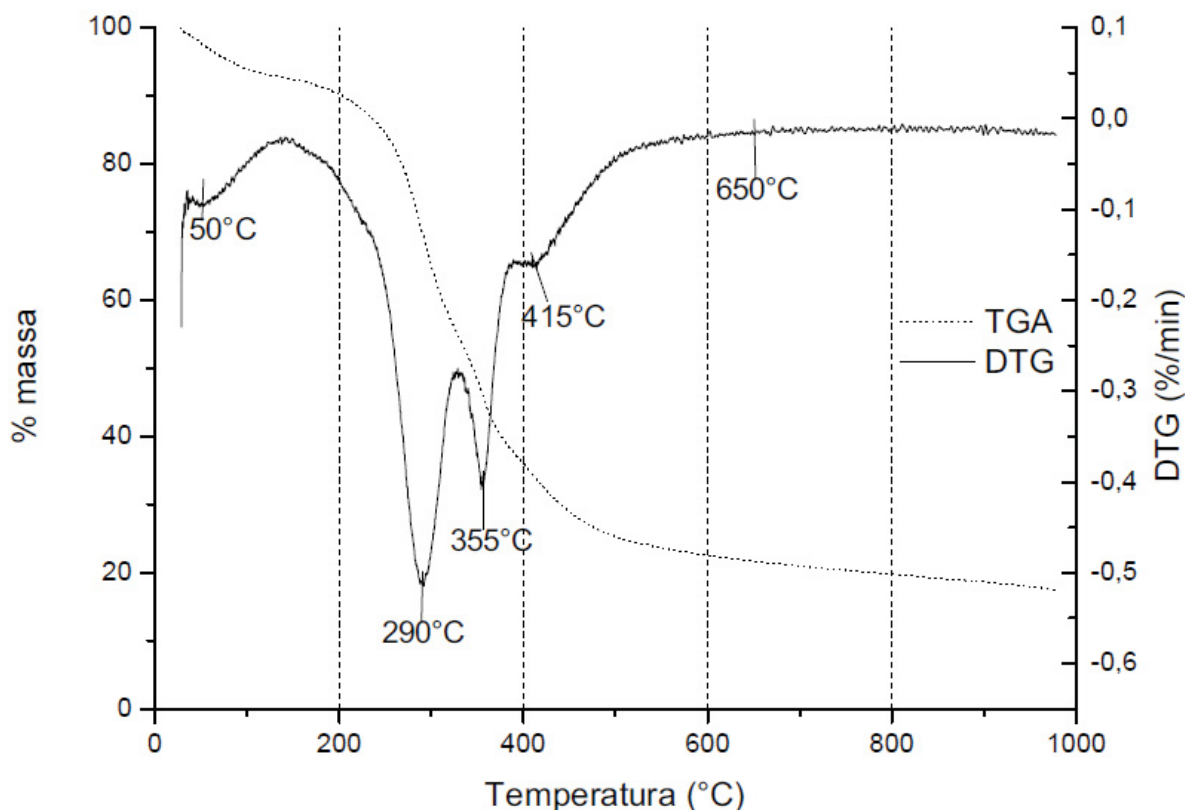
A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de determinar de que forma o bagaço de malte tem sua degradação de acordo com a temperatura. Assim foi possível determinar em quais temperaturas compostos como a lignina, a hemicelulose e a celulose são degradadas, caracterizando o seu comportamento no processo de pirólise a ser realizado na produção do carvão ativado.

Uma massa inicial de 9,407 mg de bagaço de malte foi submetida a vazão de nitrogênio de 20 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os



resultados das análises termogravimétricas e da sua derivada são apresentados na FIGURA 14 .

FIGURA 14 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG) DO BAGAÇO DE MALTE



FONTE: o autor (2018).

Neste termograma podem ser observadas três principais regiões de perda de massa. Na primeira etapa até próximo de 150 °C ocorre a desidratação da amostra com a retirada da umidade fixa, com uma perda de massa aproximadamente de 7,5%, valor próximo ao encontrado anteriormente nos resultados da composição química. Para o mesmo resíduo Vanreppelen et al. (2014) e Gonçalves et al. (2014a) em análises da curva termogravimétrica de seus materiais obtiveram 5% e 8,42%, respectivamente.

Na segunda etapa ocorre a degradação dos compostos lignocelulósicos até próximo de 400 °C, correspondendo a uma perda de massa em torno de 55%. A formação de picos bem definidos pode ser observada a 290 e 355 °C, que são as temperaturas correspondentes à degradação de celulose e de hemicelulose, os

resultados obtidos estão em acordo com Vanreppelen et al. (2014) que determinaram estes dois pontos em 281 e 341 °C.

A terceira etapa, que está compreendida entre 400 e 650 °C caracteriza a degradação da lignina, que necessita de temperaturas elevadas para a sua decomposição.

A partir de 650 °C a derivada fica constante e a perda de massa tende a se estabilizar, isso acontece devido à total volatilização do material lignocelulósico, restando apenas o carbono fixo e as cinzas, que resultaram em 18% da massa inicial total, valor próximo ao encontrado por Vanreppelen et al. (2014) de 16,3%.

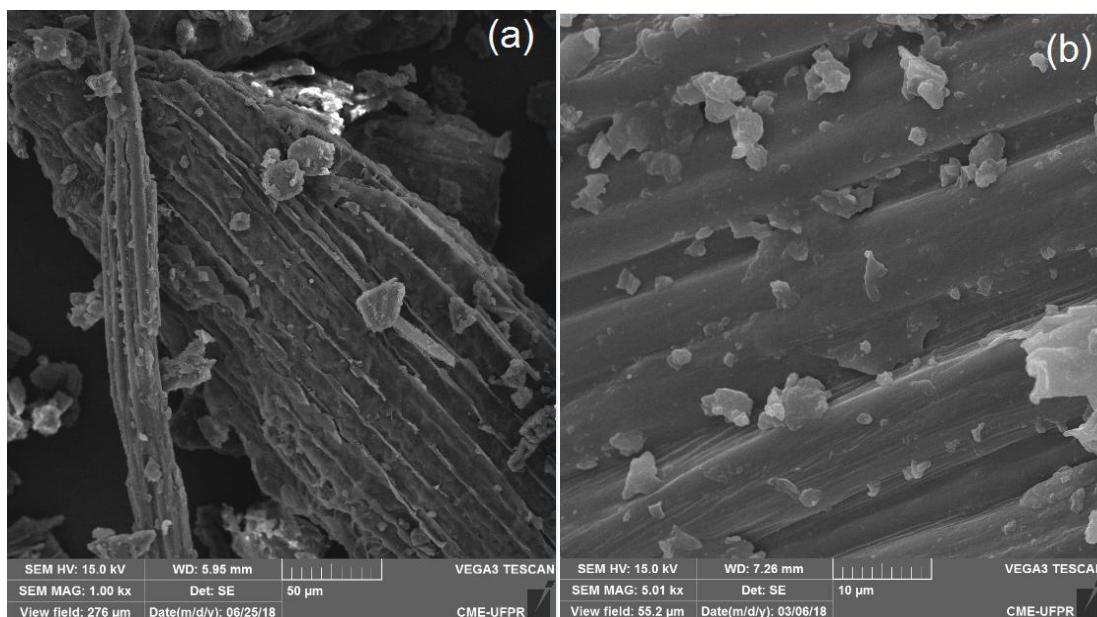
Com os resultados obtidos nesta análise foram determinadas as temperaturas de ativação a serem avaliadas na produção do carvão ativado. Considerando que a lignina foi degradada em torno de 415 °C, foram utilizadas três temperaturas acima que serão 500, 600 e 700 °C, sendo esta última acima da temperatura em que não houve grande variação na perda de massa do bagaço de malte (650 °C). Dessa forma, foi possível verificar se até que ponto a temperatura possui maior influência na produção de um carvão ativado com características adsorptivas bem desenvolvidas.

#### 4.2.4 Caracterização da estrutura morfológica e composição elementar do bagaço de malte

A partir da análise das imagens de MEV é possível caracterizar a estrutura morfológica do bagaço de malte, avaliando desta maneira as suas características microscópicas como a presença das fibras, que aumentam a área de contato, bem como a verificação da porosidade pré-existente no material antes do processo de ativação e pirólise.

A composição elementar do material estudado deve ser determinada para a confirmação da presença de carbono em grandes quantidades, característica desejável para materiais precursores de carvões ativados. Além disso, a determinação de impurezas e demais compostos que irão permanecer no carvão após o processo é de fundamental importância para determinar a aplicabilidade do produto final.

As imagens de MEV obtidas para o bagaço de malte seco podem ser visualizadas na FIGURA 15.

FIGURA 15 – IMAGEM DE MEV DO BAGAÇO DE MALTE *IN NATURA*

(a) Aumento de 1.000 vezes

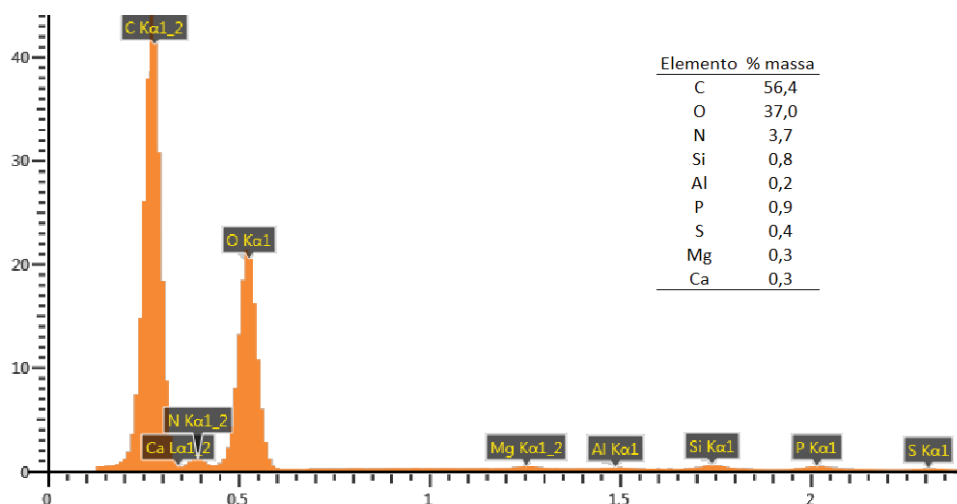
(b) Aumento de 5.000 vezes

FONTE: o autor (2018).

Por meio da análise visual da estrutura morfológica do bagaço de malte, pode-se notar a presença das fibras de celulose no material. De acordo com Phan et al. (2006) as fibras são importantes para a formação de um carvão ativado com uma estrutura porosa bem definida. Apesar do bagaço não apresentar porosidade em sua estrutura, é perceptível um aumento de área superficial devido à presença das fibras.

A análise de EDS foi realizada em uma área de 2 mm e o perfil obtido encontra-se apresentado na FIGURA 16.

FIGURA 16 – DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR PARA O BAGAÇO DE MALTE



Fonte: o autor (2018).

O elemento com maior quantidade encontrada foi o carbono com um valor aproximado de 56,4%, característica esperada para um bom precursor que será utilizado para a produção de carvão ativado.

Uma grande quantidade de nitrogênio em torno de 3,7% pode indicar a possibilidade da produção de compostos nitrogenados localizados no carvão ativado final, o que denota o aumento da característica básica do carvão ativado. Por outro lado, com a ativação por via química com ácido fosfórico, esta influência acaba sendo reduzida.

O oxigênio teve uma participação de 37,0% em massa, portanto uma grande quantidade de material volátil para a formação de poros durante a pirólise e ativação.

Outros elementos foram encontrados em quantidades abaixo de 1%, dentre eles: o silício (0,8%), o alumínio (0,2%), o fósforo (0,9%), o enxofre (0,4%), o magnésio (0,3%) e o cálcio (0,3%). Estes podem influenciar nas características adsorptivas do produto final, podendo gerar a atração ou o afastamento dos compostos a serem adsorvidos, dessa forma a determinação da superfície química do carvão ativado é determinante para verificar a aplicabilidade do carvão produzido e de que forma estas impurezas irão atuar no processo de adsorção.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE

Os experimentos de preparação do carvão ativado foram realizados em ordem aleatória e em triplicata. A ordem de realização dos ensaios e suas repetições são apresentadas no QUADRO 4.

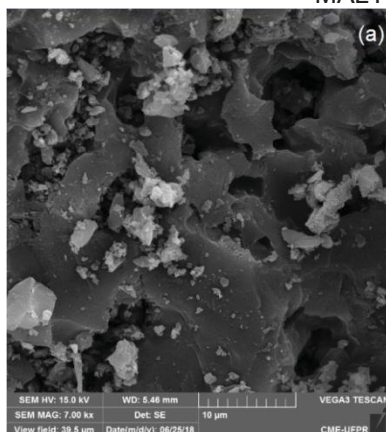
QUADRO 4 – ORDEM DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Ensaio	1	2	3	Razão de impregnação (g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /g BM)	Temperatura (°C)
Q1	4	8	14	1:1	500
Q2	1	3	13	1:1	700
Q3	5	12	15	1:3	500
Q4	2	7	11	1:3	700
Q5	6	9	10	1:2	600

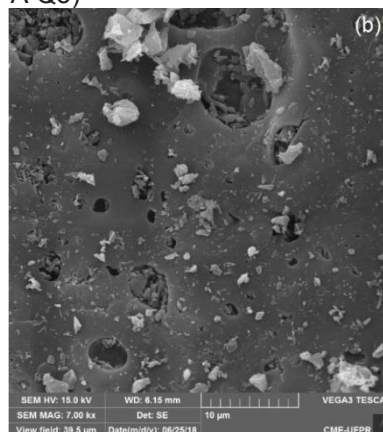
Fonte: o autor (2018).

As amostras produzidas foram denominadas de Q1, Q2, Q3, Q4 e Q5 e correspondem às misturas de massas iguais de cada uma das repetições em cada condição, caracterizando-se como o *pool* da triplicata realizada. As análises de microscopia eletrônica dos carvões com ampliação de 7.000 vezes são apresentadas na FIGURA 17.

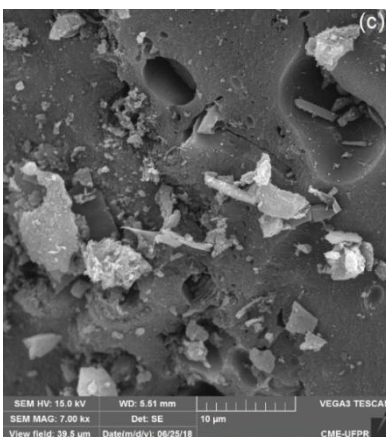
FIGURA 17 – IMAGENS DE MEV DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E DE BAGAÇO DE MALTE (Q1 A Q5)



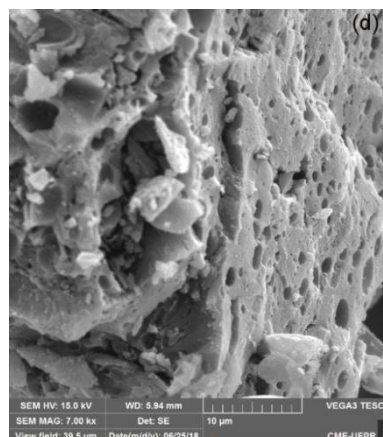
(a) Carvão ativado de uso comercial



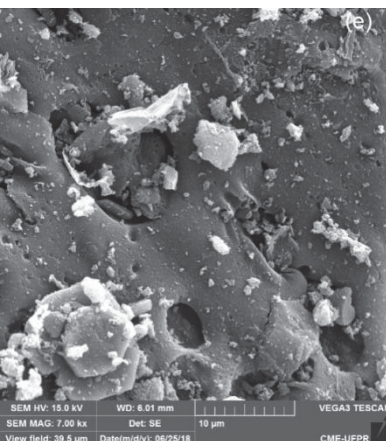
(b) Amostra Q1



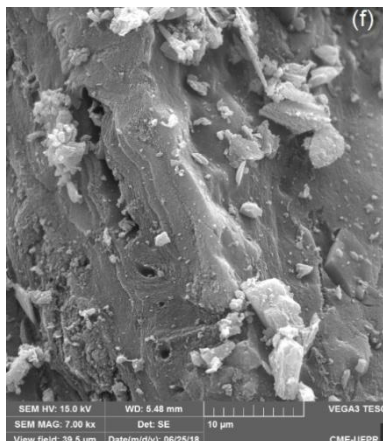
(c) Amostra Q2



(d) Amostra Q3



(e) Amostra Q4



(f) Amostra Q5

Fonte: o autor (2018).



As imagens obtidas mostraram a presença de uma estrutura porosa em todas as amostras de carvão ativado. No entanto, a amostra Q3 possui a estrutura porosa mais desenvolvida dentre as demais amostras obtidas no presente estudo e também quando comparado com o carvão ativado de uso comercial.

#### 4.3.1 Rendimento na produção de carvão ativado

O rendimento é diretamente influenciado pelas condições experimentais utilizadas. No presente estudo foram avaliadas a temperatura de ativação e a razão de impregnação, as demais condições foram fixadas, dentre elas pode-se citar: o tempo de impregnação, o tempo de pirólise e ativação, a taxa de aquecimento e a quantidade de lavagens a serem realizadas.

Os valores médios de rendimento obtido para cada condição de operação e o desvio padrão correspondente são apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 – RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Amostra	Variáveis		Respostas	
	RI	T <sub>at</sub> (°C)	Rendimento (%)	Desvio padrão
Q1	-1 (1:1)	-1 (500)	44,09	3,36
Q2	-1 (1:1)	+1 (700)	24,75	3,07
Q3	+1 (1:3)	-1 (500)	41,39	3,14
Q4	+1 (1:3)	+1 (700)	18,35	0,66
Q5	0 (1:2)	0 (600)	37,83	3,73

Fonte: o autor (2018).

O rendimento médio variou de 18,35% para a amostra Q4 a 44,09% para a amostra Q1, demonstrando a influência das variáveis de processo que foram estudadas. O menor desvio padrão dos resultados obtidos para a triplicata foi de 0,66% para a amostra com as condições máximas de operação, sendo elas a maior temperatura de ativação (700 °C) e a maior razão de impregnação (1:3).

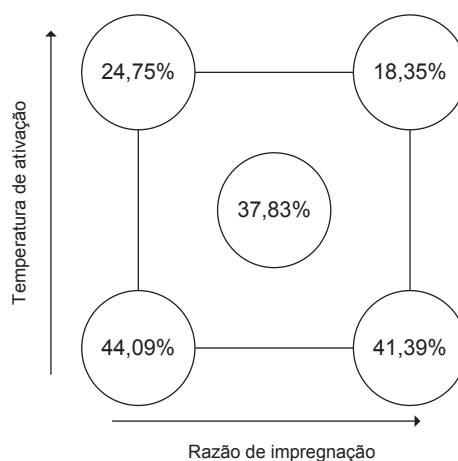
A análise de variância (ANOVA) utilizada para a estimativa dos efeitos de cada tratamento na resposta de rendimento médio considerando um nível de confiança de 95% é apresentada na TABELA 11.

TABELA 11 – RESULTADOS DA ANOVA PARA OS EFEITOS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NO RENDIMENTO MÉDIO

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	Valor-P	F <sub>crítico</sub>
Entre grupos	1496,41	4	374,10	41,61	3,34E-06	3,47
Dentro dos grupos	89,89	10	8,98			

Fonte: o autor (2018).

O valor de F (41,61) ficou maior que o valor de  $F_{\text{crítico}}$  (3,47) denotando que existe diferença entre os grupos e o valor de “p” abaixo de 0,05 mostra que esta diferença é significativa para os tratamentos utilizados no planejamento experimental de  $2^2$  com fator central. Dessa forma, entende-se que os tratamentos tem uma influência significativa na resposta de rendimento médio. Esta influência da temperatura de pirólise e da razão de impregnação no rendimento da produção de carvão ativado é apresentada na FIGURA 18.

FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  COM PONTO CENTRAL, RESPOSTAS DE RENDIMENTO MÉDIO PARA CADA CONDIÇÃO.

Fonte: o autor (2018).

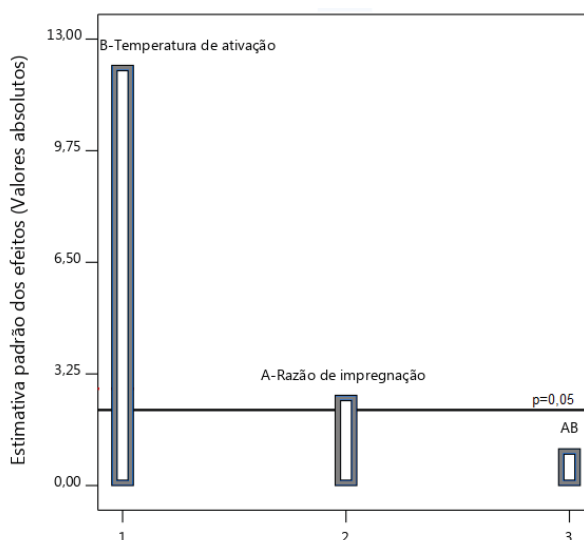
A partir da análise da FIGURA 18 percebe-se que o aumento da razão de impregnação provoca a diminuição do rendimento, para uma mesma temperatura de ativação. Isto ocorre porque com a maior quantidade de agente ativante, a reação química entre o bagaço de malte e o composto químico é mais rápida, tendo como

resultado o aumento da vaporização do material orgânico, com o aumento da perda de massa e a consequente redução do rendimento.

Assim, para a maior razão de impregnação ocorre o aumento da queima de carbono pelo excesso de  $H_3PO_4$  transformando os microporos em mesoporos devido à promoção das reações de despolimerização, de desidratação e da redistribuição dos constituintes biopoliméricos, favorecendo ainda a conversão de compostos alifáticos em aromáticos. Este comportamento também foi verificado por outros autores que prepararam carvões ativados por via química a partir de fontes vegetais, dentre eles vale destacar Kumar e Jena (2016), Reffas et al. (2010) e Liou e Wu (2009) que utilizaram cascas de sementes de lótus, resíduo de café e cascas de arroz, respectivamente.

A temperatura de ativação influencia no rendimento, uma vez que com o aumento desta, a gaseificação torna-se mais severa acarretando em uma maior liberação de material volátil, diminuindo o rendimento como verificado experimentalmente. A influência desses dois fatores, da temperatura de ativação e da razão de impregnação, pode ser verificada pelo gráfico de Pareto (FIGURA 19).

FIGURA 19 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DO RENDIMENTO



FONTE: o autor (2018).

A partir dos resultados apresentados no gráfico de Pareto observa-se que a temperatura de ativação é o fator com maior influência no rendimento da produção de carvão ativado.



Ainda, na FIGURA 19 pode-se perceber que a influência da temperatura de ativação é em torno de quatro vezes maior do que a da razão de impregnação.

A superfície de resposta gerada a partir dos dados experimentais pode ser representada pela Equação (25).

$$\eta = 89,15750 + 3,27083 \cdot T_{at} - 0,087442 \cdot RI - 0,009242 \cdot RI \cdot T_{at} \quad (25)$$

Sendo:

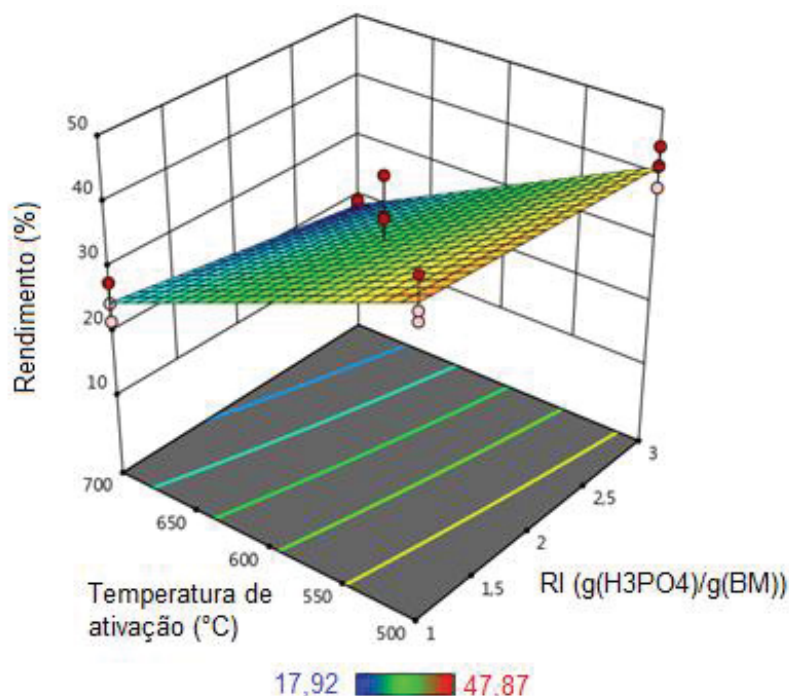
$\eta$  - rendimento (%)

RI – razão de impregnação (g de  $H_3PO_4$ /g de bagaço de malte)

$T_{at}$  – temperatura de ativação ( $^{\circ}C$ )

A partir da análise da curva de superfície de resposta nota-se a forte influência da temperatura de ativação no rendimento final do processo, conforme representado na FIGURA 20.

FIGURA 20 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO ( $R^2 = 0,9225$ )

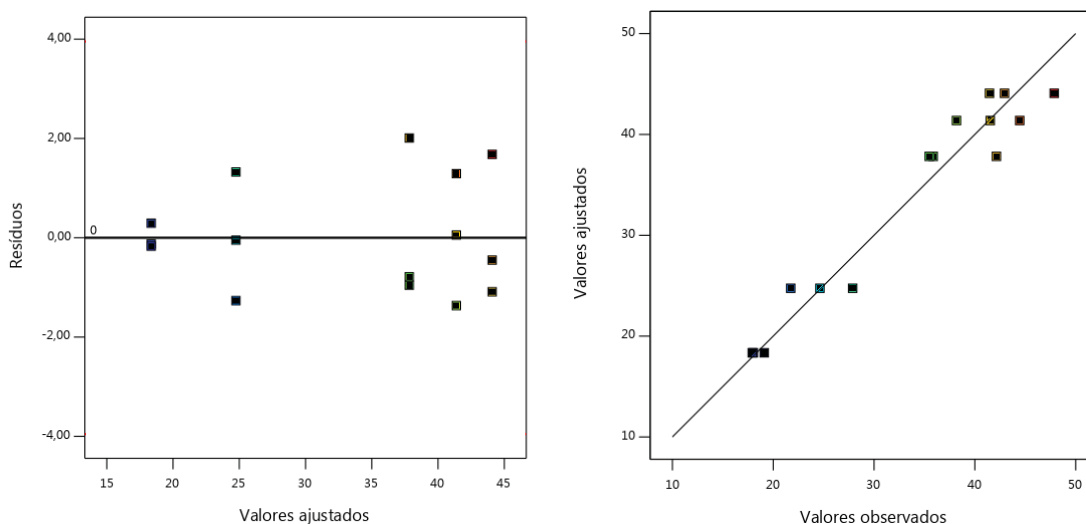


FONTE: o autor (2018).

Os erros experimentais calculados apresentaram uma distribuição aleatória, sendo independentes e denotando a representatividade do modelo (Equação (25)).

A qualidade do ajuste pode ser verificada pelo gráfico de valores observados versus valores ajustados, sendo que quanto mais próximo da reta identidade, melhor é a qualidade do ajuste como pode ser visto na FIGURA 21.

FIGURA 21 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS



FONTE: o autor (2018).

Em um processo industrial o rendimento é de fundamental importância para o conhecimento de quanto de produto poderá ser produzido a partir das matérias-primas alimentadas, influenciando na viabilidade do processo.

O bagaço de malte utilizado no presente estudo apresentou um rendimento de aproximadamente 44%, valor este compreendido dentro da faixa de valores medidos por outros autores para materiais residuais como a casca de cevada (LOREDO-CANCINO et al., 2013), o caroço de tâmaras (REDDY, SHOAIBI e SRINIVASAKANNAN, 2012) e o bagaço de cana de açúcar (LIOU, 2010), que apresentaram um rendimento de 46,8%, 44,0% e 46,4%, respectivamente.

Um comparativo com os resultados de rendimento obtidos neste trabalho e de outros valores determinados na literatura, para a produção de carvão ativado por meio da ativação química de fontes alternativas de resíduos vegetais. Dentre estas fontes, podem-se citar: a palha de arroz, as raízes de vetiver, o pseudo caule de bananeira, os resíduos de café e a casca de semente de lótus. O principal agente ativante utilizado é o ácido fosfórico, as temperaturas de ativação variaram entre 400 e 600 °C e a razão de impregnação de 0,43 até 4 vezes, o rendimento correspondente a cada condição pode ser visualizado na TABELA 12.

TABELA 12 – RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS VEGETAIS

Material precursor	Agente ativante	Temperatura de pirólise (°C)	Razão de impregnação (g(Ag <sub>at</sub> )/g(MP))	Rendimento (%)	Referência
<b>Bagaço de malte</b>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>500</b>	<b>1</b>	<b>44,09</b>	<b>Presente estudo</b>
Bagaço de cana de açúcar	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400	4	46,42	LIYOU, 2010
Pseudo caule da bananeira	ZnCl <sub>2</sub>	400	3	41	GHANI et al., 2017
Cascas de cevada	ZnCl <sub>2</sub>	436	1,1	46,82	LOREDO-CANCINO et al., 2013
Palha de arroz	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	475	1	53,2	FIERRO et al., 2010
Caroço de tâmaras	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400	3,1	44,0	REDDY, SHOAIBI e SRINIVASAKANNAN, 2012
Casca de sementes de lótus	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	600	1	41,13	KUMAR e JENA, 2016
Raízes de vetiver	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	600	0,5	49	ALTENOR et al., 2009
Borra de café	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	450	0,43	37,7	REFFAS et al., 2010

Fonte: o autor (2018).

#### 4.4 CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO

##### 4.4.1 Número de azul de metileno

A determinação do número de azul de metileno em carvão ativado foi utilizada como um indicativo da grandeza da área superficial do adsorvente produzido, possibilitando a modelagem do processo de produção do carvão ativado a partir do bagaço de malte, levando-se em consideração a razão de impregnação e a temperatura de ativação.

Os resultados obtidos com os ensaios de adsorção de azul de metileno nas condições de concentração inicial de azul de metileno de 8 mg/L, quantidade de carvão ativado por volume de solução de 10 g/L e temperatura em torno de 30 °C

por um tempo de contato de 24 h sob agitação com velocidade de 120 rpm, levando-se em consideração o número de azul de metileno médio e o seu desvio padrão são apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 – REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Amostra	Variáveis		Respostas	
	RI	T <sub>at</sub> (°C)	Remoção de AM (%)	Desvio padrão
Q1	-1 (1:1)	-1 (500)	98,41	0,36
Q2	-1 (1:1)	+1 (700)	92,79	4,80
Q3	+1 (1:3)	-1 (500)	99,21	0,07
Q4	+1 (1:3)	+1 (700)	92,55	4,61
Q5	0 (1:2)	0 (600)	98,97	0,36

Fonte: o autor (2018).

A partir dos resultados apresentados percebe-se a variação na remoção de azul de metileno de acordo com as variáveis de razão de impregnação e temperatura de ativação. A maior remoção atingida foi em torno de 99,21% pela amostra Q3 com razão de impregnação de 1:3 e temperatura de 500 °C.

A análise de variância (ANOVA) utilizada para a estimativa dos efeitos de cada tratamento na resposta da remoção de azul de metileno considerando um nível de confiança de 95% é apresentada na TABELA 14.

TABELA 14 – RESULTADOS DA ANOVA PARA OS EFEITOS DOS DIFERENTES TRATAMENTOS NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

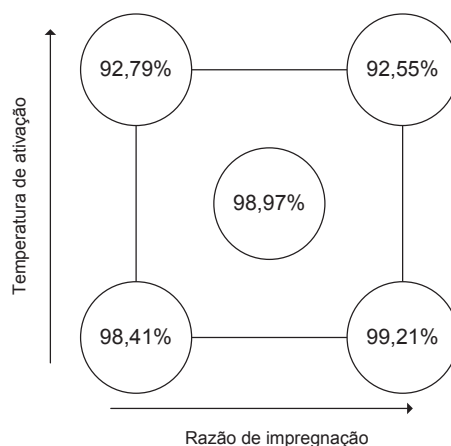
Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	Valor-P	F <sub>crítico</sub>
Entre grupos	139,30	4	34,82	3,91	0,036	3,48
Dentro dos grupos	89,06	10	8,91			

Fonte: o autor (2018).

O valor de F (3,91) ficou maior que o valor de F<sub>crítico</sub> (3,47) denotando que existe diferença entre os grupos e o valor de “p” abaixo de 0,05 mostra que esta

diferença é significativa para os tratamentos utilizados no planejamento experimental de  $2^2$  com fator central. Dessa forma, entende-se que os tratamentos tem uma influência significativa na resposta da remoção de azul de metileno. Esta influência da temperatura de pirólise e da razão de impregnação no rendimento da produção de carvão ativado é apresentada na FIGURA 22.

FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  COM PONTO CENTRAL, RESPOSTAS DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO PARA CADA CONDIÇÃO.



Fonte: o autor (2018).

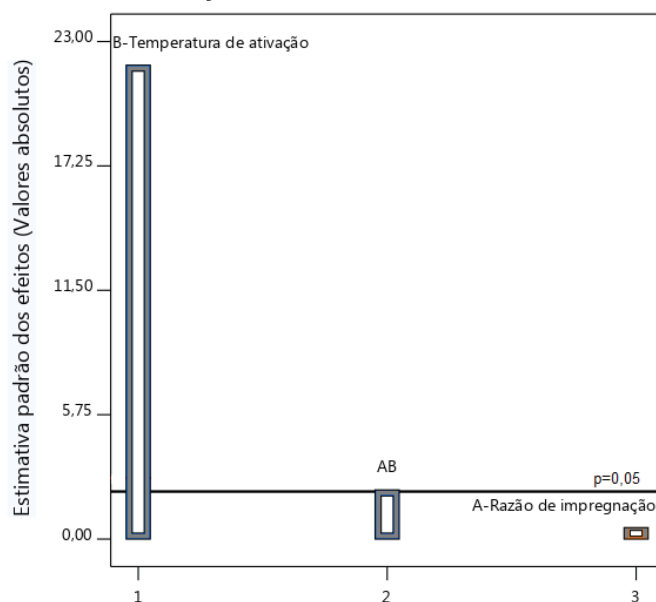
A análise dos parâmetros estudados denota que a temperatura de ativação possui influência significativa na remoção de azul de metileno, enquanto que a interferência da razão de impregnação é menor. Isto pode ser devido à escolha da faixa de razão de impregnação escolhida, ou seja, de 1:1 a 1:3, implicando em um excesso de ácido fosfórico utilizado, e dessa forma os resultados ficaram próximos, denotando que para esta faixa ocorre uma pequena influência da variação deste fator.

Ao compararmos a representação dos resultados para rendimento médio (FIGURA 18) com a resposta de remoção de azul de metileno (FIGURA 22) percebe-se o aumento da temperatura de ativação provoca a redução das duas variáveis resposta (rendimento e remoção de azul de metileno). Por outro lado, a razão de impregnação possui influências diferentes, uma vez que o seu aumento provoca a redução do rendimento e um aumento na remoção do corante.

O gráfico de Pareto demonstra que em uma análise de significância de 95% a temperatura de ativação possui um efeito cerca de 10 vezes maior do que os

demaís fatores (razão de impregnação e a relação entre os dois fatores estudados), como apresentado na FIGURA 23.

FIGURA 23 - GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO



FONTE: o autor (2018).

O modelo ajustado para os dados experimentais relacionando o número de azul de metileno com os parâmetros do processo pode ser representada pela Equação (26).

$$R = 110,32 + 2,00500 \cdot RI - 0,024600 \cdot T_{at} - 0,003217 \cdot RI \cdot T_{at} \quad (26)$$

Sendo:

R – Remoção de azul de metileno (%)

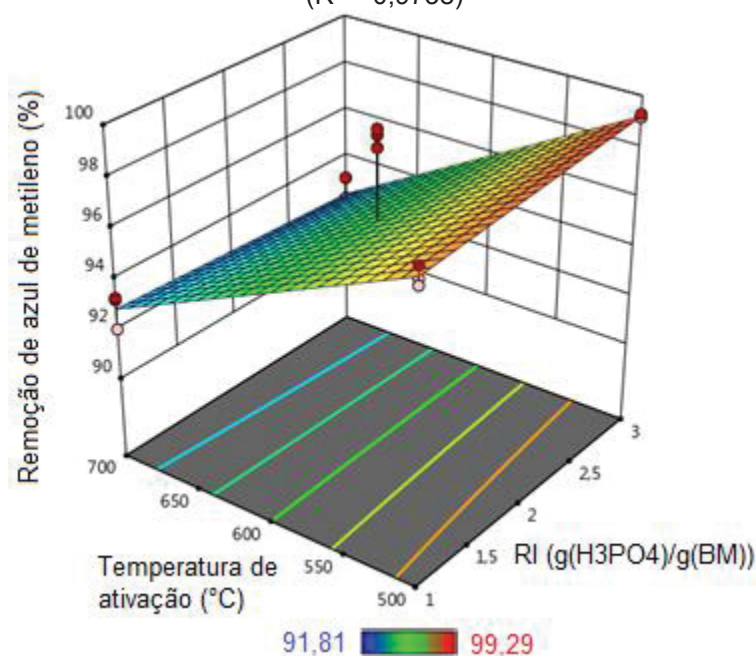
RI – Razão de impregnação (g de  $H_3PO_4$ /g de bagaço de malte)

$T_{at}$  – Temperatura de ativação ( $^{\circ}C$ )

A superfície de resposta correspondente ao modelo ajustado demonstra o comportamento dos parâmetros e sua influência no número de azul de metileno, representado pela remoção de azul de metileno. Ainda, a análise dos erros experimentais encontrados demonstra a sua aleatoriedade e os valores observados encontram-se próximos da reta identidade, denotando a qualidade do ajuste do modelo determinado. A superfície de resposta e a distribuição dos erros

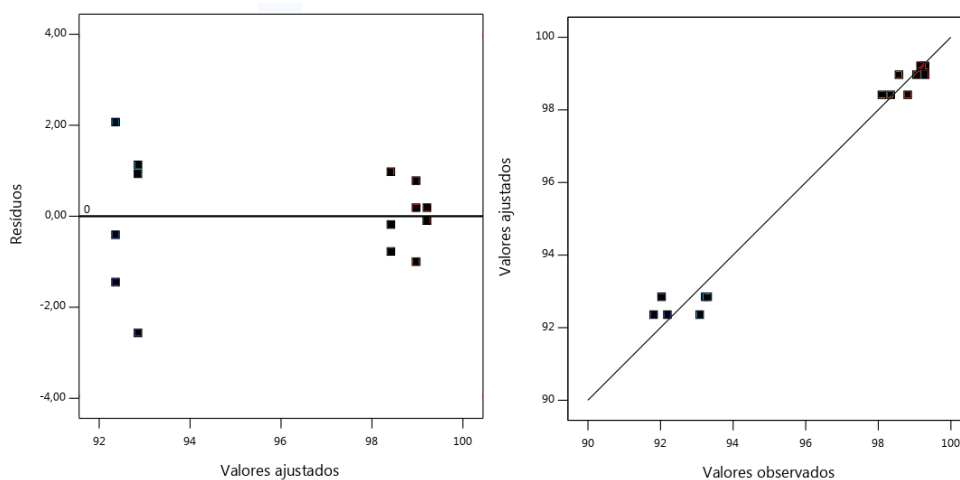
experimentais e demais análises, podem ser visualizados nas FIGURA 24 e FIGURA 25, respectivamente.

FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO ( $R^2 = 0,9738$ )



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 25 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS E VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS

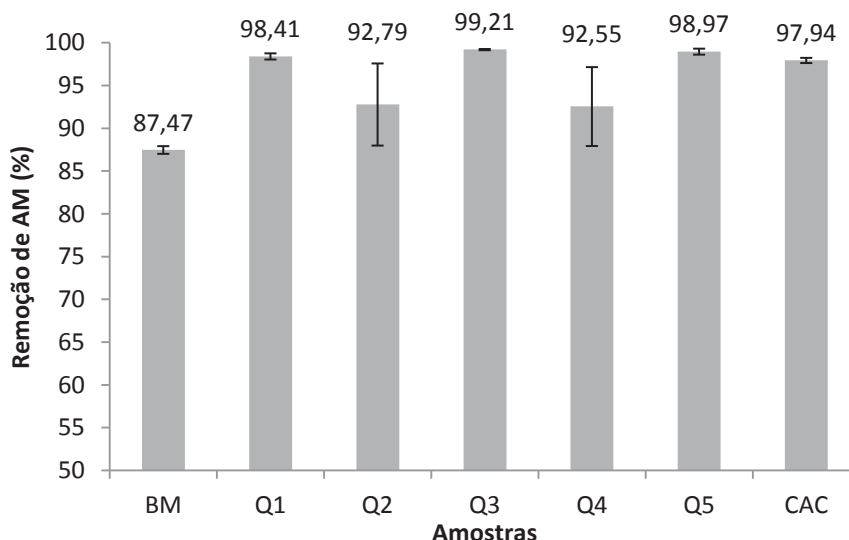


FONTE: o autor (2018).

Os resultados preliminares da adsorção de azul de metileno sob as condições experimentais de: concentração inicial de azul de metileno 8 mg/L, dosagem de carvão ativado de 10 g/L, temperatura em torno de 30 °C, tempo de contato de 24 h e velocidade de agitação de 120 rpm são apresentados em um

comparativo com o bagaço de malte (BM), os carvões produzidos no presente estudo (Q1 a Q5) e um carvão ativado de uso comercial (CAC) na FIGURA 26.

FIGURA 26 – RESULTADOS COMPARATIVOS DO NÚMERO DE AZUL DE METILENO



FONTE: o autor (2018).

Os resultados obtidos foram promissores tendo em vista que para todos os carvões produzidos atingiram uma remoção acima de 90%, com valores em alguns casos próximos a 100%. Por outro lado, até mesmo o bagaço de malte *in natura*, apenas seco e moído, apresentou uma eficiência de remoção relativamente elevada de 87,47% demonstrando a sua afinidade com o adsorativo.

Após o processo de impregnação e pirólise obteve-se um aumento da capacidade adsorativa de até 13,4%. A remoção do corante pela amostra Q3 de aproximadamente 99,21% foi maior do que a do carvão ativado de uso comercial, o qual atingiu o valor de 97,94%. O que já era esperado em função dos resultados da morfologia apresentados (FIGURA 15 e FIGURA 17).

O bom desempenho apresentado para o bagaço de malte *in natura* deve-se principalmente às condições do experimento com relação à baixa concentração de azul de metileno utilizada (8 mg/L) associado à uma alta quantidade de carvão ativado (10 g/L). Assim, a sua aplicação na prática acaba por ser inviabilizada, pois os efluentes industriais normalmente possuem altas concentrações do corante, e portanto seria necessário uma alta quantidade de bagaço de malte por volume de solução para alcançar a mesma eficiência que o carvão ativado produzido.



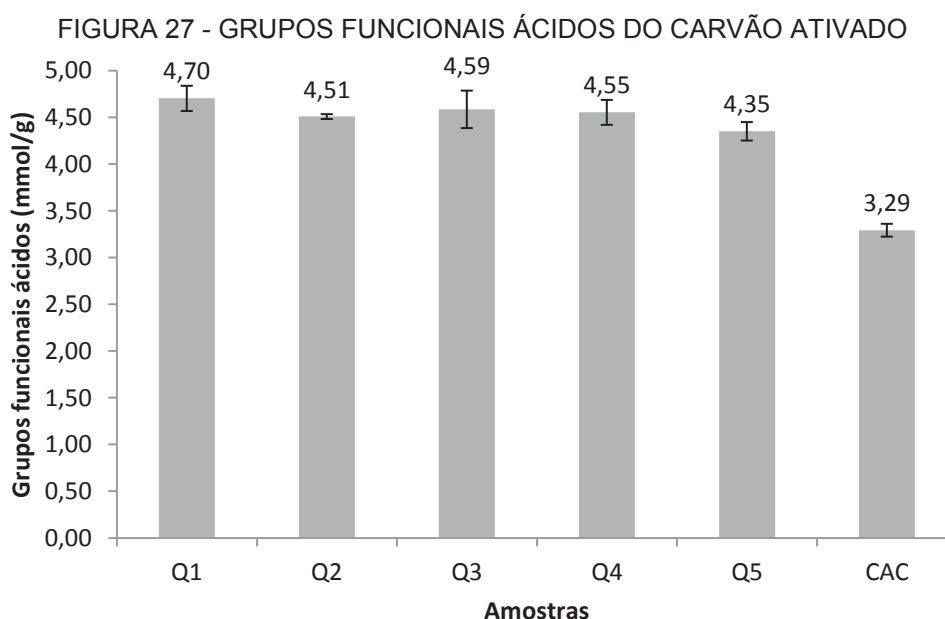
#### 4.4.2 Superfície química do carvão ativado

A caracterização da superfície química do carvão ativado, ou seja, a análise dos grupos funcionais presentes é de fundamental importância, uma vez que esta característica possui influência direta no processo de adsorção. A presença de determinados grupos na superfície podem promover a atração ou repulsão do adsorvivo para que ocorra a adsorção na superfície do carvão ativado.

Neste âmbito o presente trabalho buscou levantar tanto a característica ácido-básica da superfície do carvão ativado de forma quantitativa, quanto a partir da análise do espectro de infravermelho determinar qualitativamente quais são os grupos que ainda estão presentes após o processo de adsorção de acordo com as bandas apresentadas.

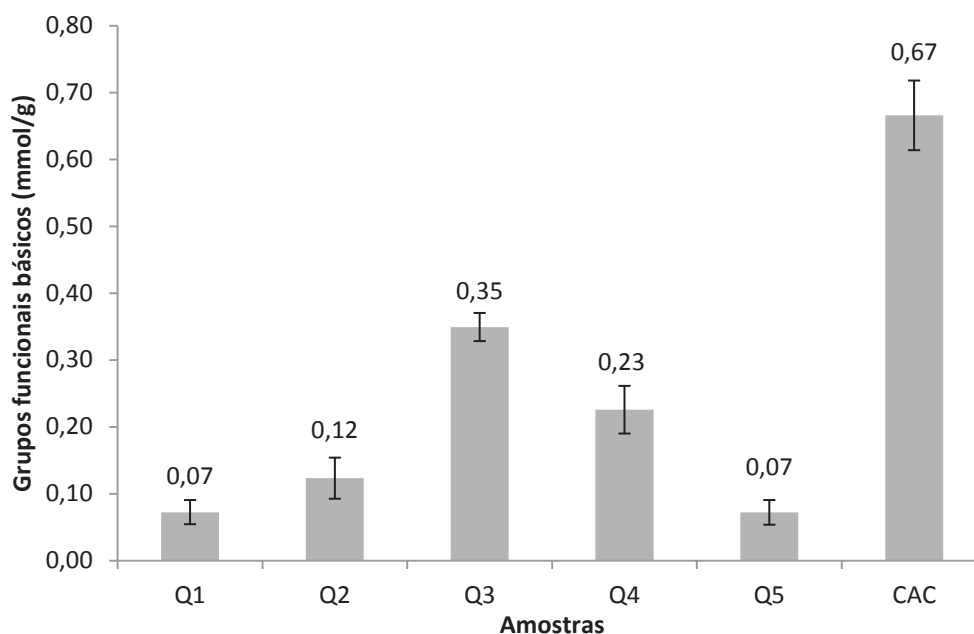
##### 4.4.2.1 Característica ácido-básica da superfície do carvão ativado

Os resultados da distribuição de grupos funcionais ácidos e básicos para as amostras de carvão ativado de bagaço de malte e o carvão ativado comercial nas condições experimentais de concentração de NaOH e de HCl de 0,05 mol/L, temperatura em torno de 25 °C, tempo de contato de 24 h e velocidade de agitação de 120 rpm estão apresentados na FIGURA 27 e FIGURA 28.



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 28 – GRUPOS FUNCIONAIS BÁSICOS DO CARVÃO ATIVADO



FONTE: o autor (2018).

Nas análises efetuadas verificou-se que o carvão ativado comercial apresentou o menor índice de acidez de 3,29 mmol/g e o maior índice de basicidade de 0,67 mmol/g. As amostras obtidas no presente estudo atingiram maiores teores de grupos ácidos, variando entre 4,35 e 4,70 mmol/g, e também possuem as menores concentrações de grupos básicos, variando entre 0,07 e 0,35 mmol/g.

Assim, observa-se que a quantidade de grupos ácidos é maior do que a de grupos básicos para todos os carvões analisados. Esta particularidade pode estar diretamente relacionada ao processo utilizado na produção do carvão ativado que foi por ativação química utilizando como agente ativante o ácido fosfórico, o qual forma ligações na superfície do carvão ativado criando sítios receptores de elétrons com grupos oxigenados. Comportamento semelhante foi encontrado nos estudos de Djilani et al. (2015) com carvões ativados produzidos por via química com ácido fosfórico a partir de sementes de damasco.

Por outro lado, com relação aos grupos de superfície básicos pode-se verificar que os carvões obtidos por ativação química possuem um teor destes grupos menor do que os ativados fisicamente, como é o caso do carvão ativado de uso comercial utilizado no presente estudo.

As variáveis de processo, razão de impregnação e temperatura de ativação, apresentaram pequena influência na distribuição dos grupos funcionais. Vale

destacar que o aumento da temperatura de ativação provocou uma diminuição da quantidade de grupos ácidos em decorrência da sua decomposição durante a pirólise a elevadas temperaturas, comportamento semelhante foi determinado por Almeida (2015) em seu estudo de carvões ativados produzidos a partir do buriti.

#### 4.4.2.2 Grupos funcionais de superfície do carvão ativado

Os grupos funcionais de superfície do bagaço de malte, das amostras de carvão ativado produzido e do carvão ativado comercial foram qualitativamente identificados utilizando-se a análise de espectroscopia de infravermelho com a transformada de Fourier e os espectros estão apresentados na FIGURA 29.

Ao compararem-se os espectros verifica-se que após a etapa de ativação e pirólise, algumas bandas que estavam presentes no espectro do material *in natura* desapareceram. Este comportamento ocorre devido à remoção ou desidratação de materiais voláteis e a quebra de ligações químicas no precursor durante a etapa de ativação e pirólise. O desaparecimento da banda a cerca de  $2930\text{ cm}^{-1}$  em particular, evidencia a remoção de hidrogênio. A liberação do material volátil durante a ativação é essencial para a criação de mais poros no carvão ativado.

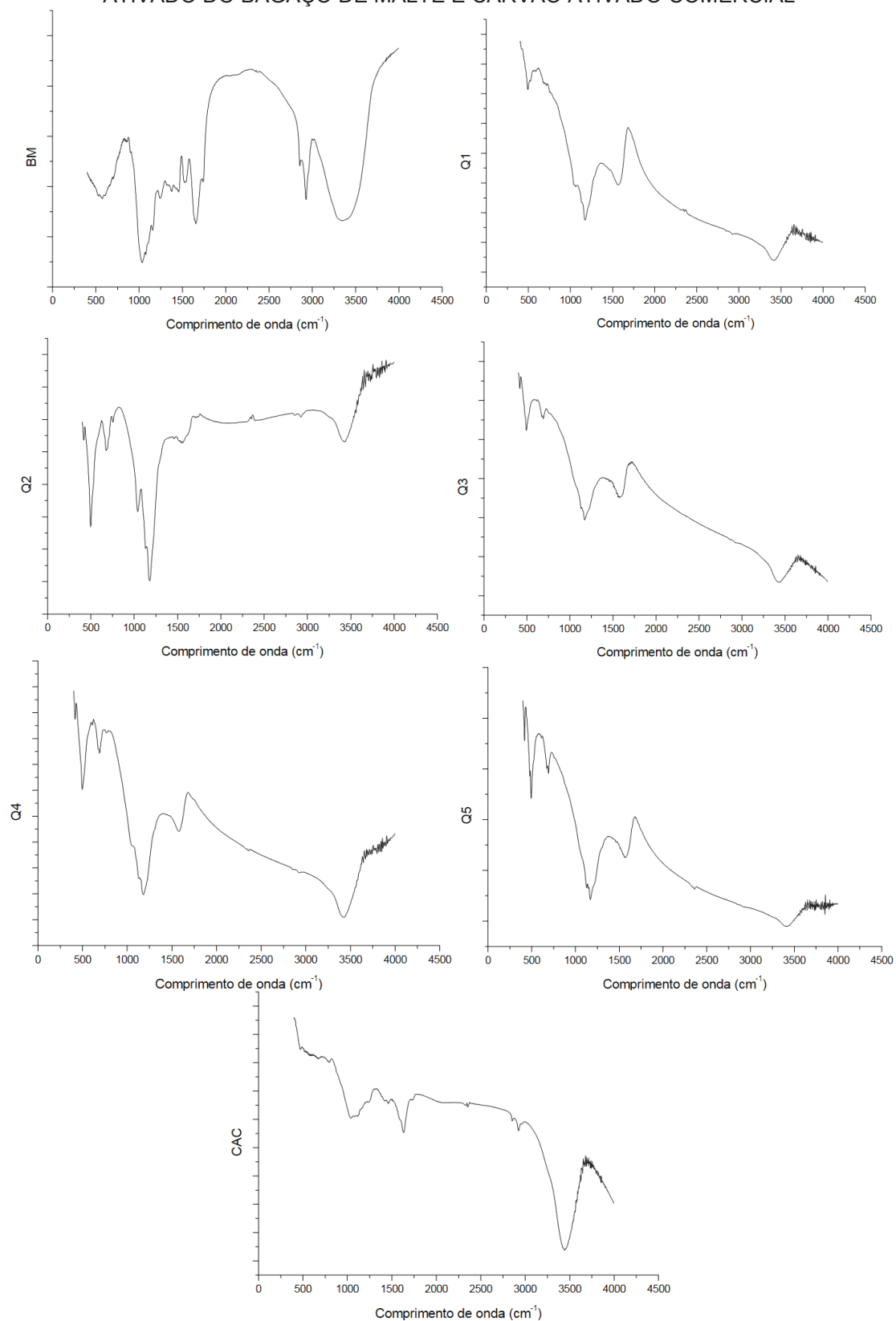
As bandas em torno de  $1600$  e  $3425\text{ cm}^{-1}$  correspondem à presença de grupamentos  $\text{-NH}_2$  com uma banda de média a forte, referente à deformação angular simétrica no plano e o grupo  $\text{-OH}$  resultante da associação polimérica, sendo que a intensidade da banda depende da concentração. Comportamento semelhante foi encontrado por Esquerdo et al. (2014) para a quitosana e estes demonstraram que esses grupos são potenciais sítios ativos para a adsorção de corantes.

Uma vez que estes carvões foram ativados quimicamente com ácido fosfórico, o espectro IR apresenta bandas de absorção a  $1060$  e  $1180\text{ cm}^{-1}$ , as quais são bandas características de compostos de fósforo presentes nos carvões. Kyzas, Deliyanni e Matis (2016) sugeriram que a banda à  $1060\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada com a combinação da banda  $\text{P}^+\text{-O}^-$  na ligação de ésteres de fosfato ácido e a vibração simétrica em polifosfatos  $\text{P-O-P}$ . Já a banda a  $1180\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação de  $\text{O-C}$  em grupos aromáticos  $\text{P-O-C}$  ou ligações de hidrogênio em grupos  $\text{P=O}$  de fosfatos e polifosfatos.

Comparando o carvão ativado de uso comercial com o carvão obtido no presente estudo, percebe-se que o primeiro possui menos bandas que o segundo, o

que pode estar relacionado ao processo de ativação e ao material precursor utilizado para a sua produção, influenciando nos grupos superficiais presentes.

FIGURA 29 – ESPECTROS FTIR PARA O BAGAÇO DE MALTE, AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO DE MALTE E CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



FONTE: o autor (2018).

#### 4.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

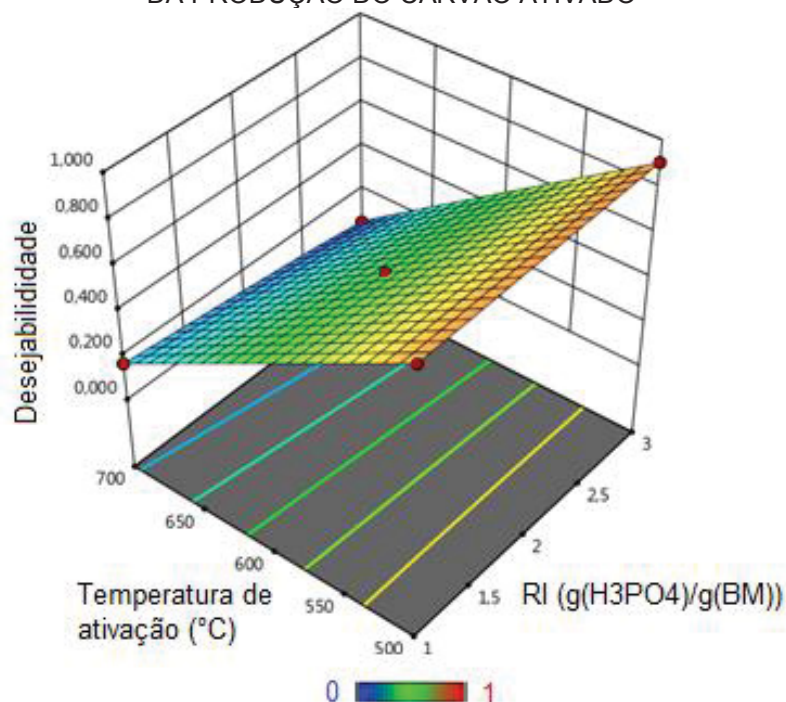
Para a otimização do processo de produção do carvão ativado e determinação do ponto ótimo foi utilizada a função desejabilidade do *software Design Expert 11*, utilizando os dados obtidos para o rendimento em carvão ativado e o número de azul de metileno.

O primeiro parâmetro escolhido deve-se ao processo em larga escala, pois a maximização do rendimento é desejável para a produção em escala industrial. O segundo parâmetro está relacionado com a eficiência adsorptiva do carvão ativado na aplicação pretendida no presente estudo. Dessa forma, busca-se conseguir uma produção viável de um material adsorvente que possa ser aplicado na remoção do corante azul de metileno.

A função utilizada encontra-se dentro da faixa estudada pelo procedimento experimental fatorial completo de  $2^2$ , buscando maximizar o rendimento e a adsorção de azul de metileno.

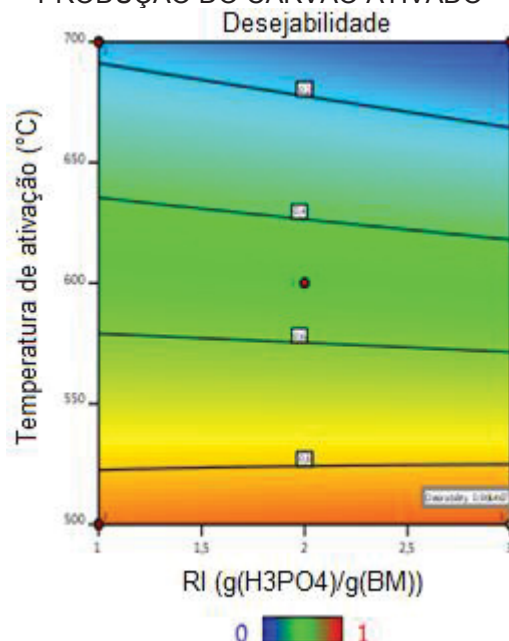
O gráfico da função desejabilidade apresenta os valores da função ao longo da faixa estudada de temperatura de ativação e de razão de impregnação, como pode ser visualizado na FIGURA 30 e FIGURA 31.

FIGURA 30 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA FUNÇÃO DESEJABILIDADE PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 31 – CURVA DE NÍVEL DA FUNÇÃO DESEJABILIDADE PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO



FONTE: o autor (2018).

A função de desejabilidade obteve um valor máximo de 0,906 para os valores de temperatura igual a 500 °C e de razão de impregnação igual a 3, sendo este considerado como o ponto ótimo para os fatores avaliados de rendimento e do número de azul de metileno.

#### 4.6 APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Uma vez tendo sido otimizado o processo utilizado no presente estudo para a produção do carvão ativado a partir do bagaço de malte, o material produzido na condição ótima (500 °C e 1:3) foi testado para a remoção de azul de metileno. Desta forma, tendo verificado em termos de rendimento e do número de azul de metileno o ponto ótimo do processo de produção, pode-se então verificar a eficiência do carvão ativado produzido com a avaliação dos parâmetros da adsorção.

No processo de adsorção existem diferentes variáveis que possuem influência direta na eficiência de remoção do poluente, tais como: a quantidade de carvão ativado utilizado por volume de solução, a concentração inicial do azul de metileno, o tempo de contato e a temperatura. Ainda cada carvão ativado irá se comportar de forma diferenciada de acordo com a sua estrutura porosa e superfície química. Assim, o carvão otimizado de bagaço de malte (CBM) será comparado com

o carvão ativado comercial (CAC) para avaliar o seu comportamento no processo de adsorção de azul de metileno.

#### 4.6.1 Influência da dosagem de carvão ativado na adsorção do azul de metileno

A influência da dosagem do adsorvente foi avaliada sob as condições experimentais de concentração inicial de azul de metileno de 250 mg/L, temperatura de 30 °C, tempo de contato de 24 h e rotação de 120 rpm. Os resultados obtidos para o carvão ativado de bagaço de malte (CBM) e o carvão ativado comercial (CAC) na remoção do azul de metileno e na capacidade adsortiva são apresentados nas TABELA 15 e TABELA 16, respectivamente.

TABELA 15 – INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Dosagem de adsorvente (g/L)	Carvão ativado de BM		Carvão ativado comercial	
	Remoção média (%)	Desvio padrão	Remoção média (%)	Desvio padrão
1	97,15	0,16	96,61	0,06
2	99,63	0,36	99,78	0,03
3	99,89	0,02	99,78	0,04
4	99,91	0,01	99,84	0,03

Fonte: o autor (2018).

TABELA 16 – INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO

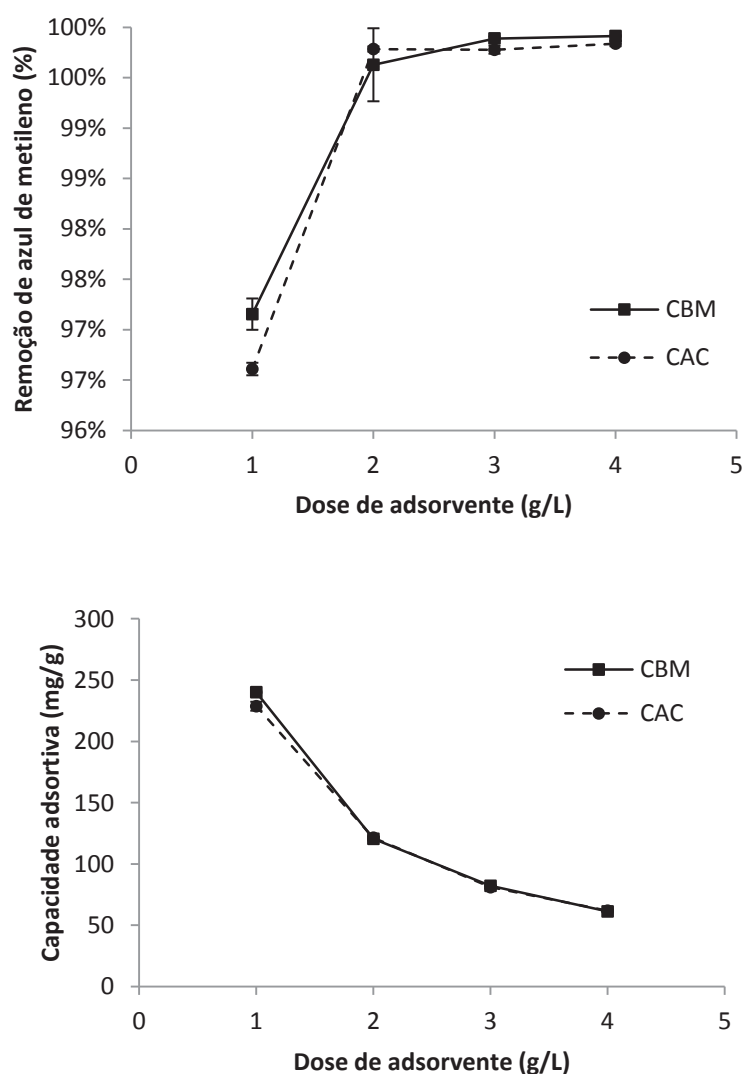
Dosagem de adsorvente (g/L)	Carvão ativado de BM		Carvão ativado comercial	
	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão
1	240,20	0,67	228,73	3,65
2	120,57	1,41	121,47	0,99
3	82,23	0,10	81,09	1,25
4	61,37	0,35	61,94	0,37

Fonte: o autor (2018).

O comportamento apresentado para a variação de dosagem entre 1 a 4 g/L foi semelhante para os dois carvões, demonstrando que o carvão produzido teve um desempenho semelhante ao do carvão de uso comercial. O carvão do bagaço de malte alcançou uma remoção máxima em torno de 99,91% e 99,84% para o carvão de uso comercial.

O aumento da dosagem de carvão ativado provoca efeitos contrários para a remoção de azul de metileno e a capacidade adsortiva do adsorvente. Enquanto que para a eficiência de remoção do corante ocorre um aumento, a capacidade adsortiva é reduzida com o aumento da dosagem de carvão ativado, como apresentado na FIGURA 32.

FIGURA 32 - INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E NA CAPACIDADE ADSORTIVA



FONTE: o autor (2018).



O aumento da remoção do corante com o aumento da quantidade de adsorvente ocorre devido à maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção, e, portanto, implicando em uma maior área superficial total.

Assim, para uma mesma concentração inicial do adsortivo o aumento da concentração de carvão ativado irá provocar a diminuição da capacidade adsortiva, uma vez que alguns destes sítios permanecem insaturados, mesmo após o equilíbrio ser atingido, ou seja, o adsorvente ainda seria capaz de remover uma quantidade maior de corante.

Este comportamento apresentado para o carvão ativado de bagaço de malte está de acordo com o encontrado em diferentes estudos. Vale destacar os carvões ativados obtidos a partir de talo de algodão (DENG et al., 2011), de pinha (DAWOOD; SEN; PHAN, 2017), de resíduos de canola (BALARAK et al., 2015), de resíduos de chá (UDDIN et al., 2009) e de casca de coco (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017).

Uma vez que a eficiência de remoção apresentou um comportamento constante a partir da dosagem de 2 g/L de carvão ativado, esta foi considerada a dosagem ótima de carvão ativado nas condições do experimento.

#### 4.6.2 Influência da concentração inicial da solução de azul de metileno na adsorção

Na prática os efluentes industriais podem conter diferentes concentrações de corante, dessa forma é importante a avaliação do comportamento do carvão ativado para avaliar o quanto ele é capaz de adsorver o poluente. Assim, determinar qual a sua eficiência de remoção e capacidade adsortiva e como estas variam com o aumento da concentração.

O presente estudo avaliou a partir de quatro diferentes concentrações iniciais de azul de metileno, sendo 100, 200, 300 e 400 mg/L, mantendo constante as demais variáveis, como a temperatura de 30 °C, o tempo de contato de 24 h e a velocidade de agitação de 120 rpm.

A dosagem de carvão ativado do bagaço de malte escolhida foi de 1 e 4 g/L e para o carvão ativado de uso comercial foi utilizado apenas 1 g/L. Os resultados obtidos para a remoção do azul de metileno e a capacidade adsortiva do carvão em cada condição são apresentados nas TABELA 17 e TABELA 18, respectivamente.

TABELA 17 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO AZUL DE METILENO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

Concentração inicial do AM (mg/g)	Carvão ativado de BM (1 g/L)		Carvão ativado de BM (4 g/L)		Carvão ativado comercial (1 g/L)	
	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)
100	99,54	0,03	99,73	0,05	99,99	0,00
200	97,07	0,72	99,85	0,02	98,26	0,07
300	87,46	1,43	99,91	0,00	99,66	0,06
400	80,02	0,11	99,92	0,00	99,22	0,05

Fonte: o autor (2018).

TABELA 18 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO AZUL DE METILENO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO

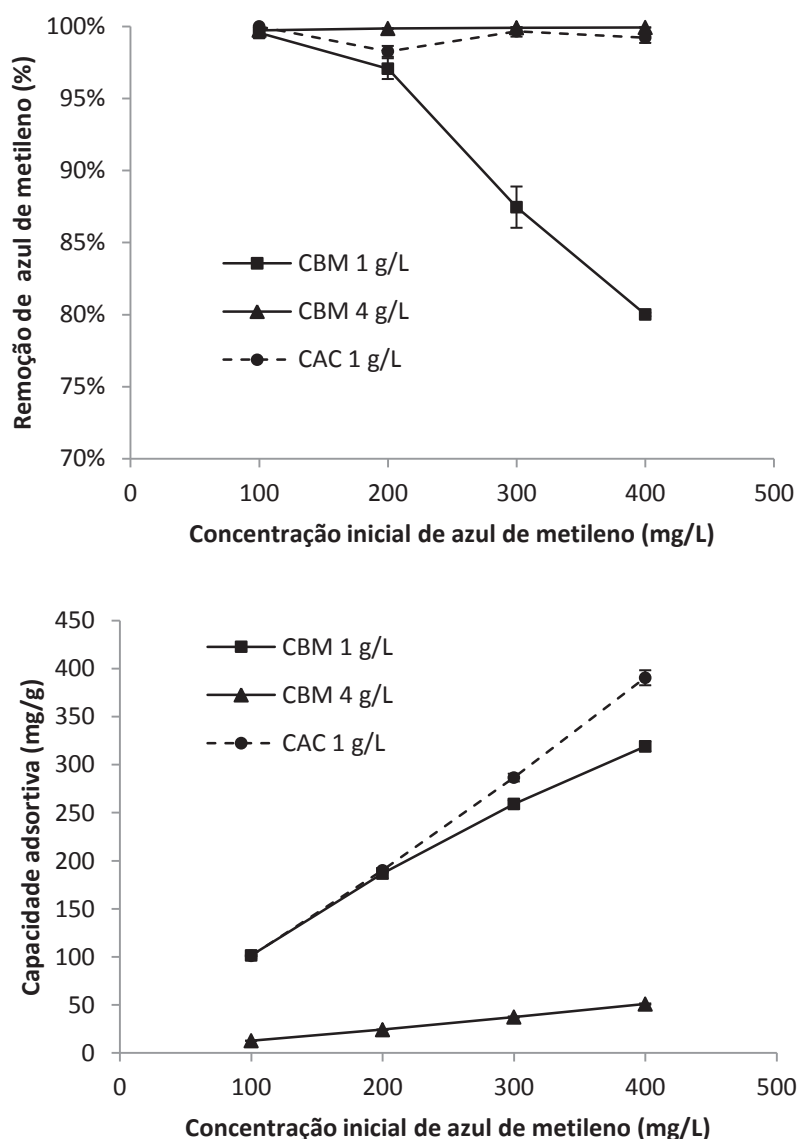
Concentração inicial do AM (mg/g)	Carvão ativado de BM (1 g/L)		Carvão ativado de BM (4 g/L)		Carvão ativado comercial (1 g/L)	
	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão
100	101,64	0,93	12,87	0,04	101,23	3,02
200	186,96	5,44	24,33	0,29	190,15	2,30
300	259,25	3,83	37,51	0,61	286,67	4,04
400	319,16	5,14	51,01	0,68	390,52	7,81

Fonte: o autor (2018).

Para a mesma dosagem de adsorvente de 1 g/L, em concentrações mais baixas de até 200 mg/L os carvões apresentaram valores próximos de capacidade adsortiva. Porém, com o aumento da concentração inicial o carvão ativado de uso comercial apresentou uma capacidade adsortiva maior em torno de 390,52 mg/g, contra 319,16 mg/g para o carvão ativado de bagaço de malte, para a mesma concentração de 400 mg/L.

Os efeitos gerados pela variação da concentração do azul de metileno na remoção do corante e na capacidade adsortiva do adsorvente, podem ser visualizados na FIGURA 33.

FIGURA 33 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E NA CAPACIDADE ADSORTIVA



FONTE: o autor (2018).

O carvão ativado comercial (1 g/L) e o de bagaço de malte (4 g/L) não sofreram grandes variações na eficiência de remoção de azul de metileno, mesmo com o aumento da concentração inicial. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento da quantidade de corante implicando no aumento da força motriz da transferência de massa.

De fato, quando a concentração de azul de metileno é mais elevada, a razão de corante para o carvão ativado é maior, e as moléculas de corante acabam por

competir pelos sítios aonde irão se adsorver, desse modo o percentual removido de azul de metileno atinge menores valores.

Tal fato é verificado com o aumento da dosagem de 1 g/L para 4 g/L de carvão ativado de bagaço de malte, sendo que para uma quantidade maior de adsorvente não houve variação significativa na remoção do azul de metileno com o aumento da concentração inicial, mantendo-se uma remoção média de 99,85%, tendo em vista a maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção.

Com uma dosagem menor em torno de 1 g/L, não havia uma quantidade suficiente de sítios disponíveis para a adsorção em concentrações mais elevadas, e portanto a eficiência de remoção decaiu de 99,54% para 80,02%, com a concentração inicial variando de 100 para 400 mg/L.

O comportamento da remoção de azul de metileno ser inversamente proporcional ao aumento da concentração inicial do corante para uma dosagem constante de carvão ativado está de acordo com os resultados encontrados por outros estudos, por exemplo, para os carvões ativados a partir de fibra de rattan (ISLAM et al., 2017a), de caroço de damasco (DJILANI et al., 2015), de cascas de arroz (LIN et al., 2013) e de casca de pistache (MOUSSAVI; KHOSRAVI, 2011).

Os resultados obtidos para a capacidade adsortiva demonstraram que esta aumenta gradativamente com o aumento da concentração inicial do corante. O maior gradiente de concentração implica no aumento da taxa de transferência de massa, a qual se sobrepõe à resistência da difusão do adsorvido do seio da solução aquosa para a superfície sólida do adsorvente nos sítios ativos.

Dessa forma, a interação entre adsorbato-adsorvente é melhorada, e a capacidade adsortiva resultante, maior. Dawood, Sen e Phan (2017), Balarak et al. (2015) e Weng, Lin e Tzeng (2009) obtiveram resultados semelhantes para o carvão ativado produzido a partir da pinha, de resíduos de canola e da folha de abacaxi, respectivamente.

#### 4.6.3 Influência do tempo de contato na adsorção de azul de metileno

O tempo de contato é um fator preponderante para se alcançar o equilíbrio no processo de adsorção, a partir deste tempo a capacidade adsortiva e a remoção obtida apresentam pequenas variações.

A necessidade de tempos de contato muito longos para a remoção do poluente implicam em dificuldades na aplicação prática. Em alguns casos faz-se necessário uma quantidade maior de carvão ativado para reduzir o tempo de contato, o que, por sua vez, implica também em equipamentos maiores, aumentando o custo de instalação e do tratamento do efluente.

Para a determinação da influência do tempo de contato na adsorção de azul de metileno foram mantidos constantes os parâmetros: concentração inicial do corante igual a 250 mg/L, a temperatura de 30 °C, a velocidade de agitação em 120 rpm e a dosagem do carvão ativado em 2 g/L. Os resultados obtidos variando-se o tempo de contato de 10 minutos a 48 horas para a eficiência da remoção do corante e para a capacidade adsortiva encontram-se nas TABELA 19 e TABELA 20, respectivamente.

TABELA 19 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Tempo de contato (min)	Carvão ativado de BM		Carvão ativado comercial	
	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)
10	89,14	0,44	92,39	0,09
20	94,55	0,85	96,12	1,19
30	95,57	0,34	98,85	1,44
40	97,34	0,27	98,77	0,10
50	97,84	0,18	99,02	0,22
60	98,24	0,11	99,35	0,26
120	99,06	0,17	99,71	0,04
240	99,62	0,01	99,85	0,01
480	99,71	0,03	99,87	0,02
720	99,75	0,03	99,87	0,02
1440	99,80	0,02	99,87	0,00
2880	99,81	0,03	99,86	0,00

Fonte: o autor (2018).

TABELA 20 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO AZUL DE METILENO

Tempo de contato (min)	Carvão ativado de BM		Carvão ativado comercial	
	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão
10	109,73	0,54	113,73	0,11
20	116,39	1,05	118,32	1,46
30	117,64	0,42	119,22	1,78
40	119,82	0,33	121,59	0,12
50	120,44	0,23	121,89	0,27
60	120,94	0,13	122,30	0,32
120	121,95	0,21	122,74	0,05
240	122,63	0,01	122,91	0,01
480	122,74	0,04	122,94	0,03
720	122,12	0,04	122,94	0,02
1440	121,53	0,02	122,94	0,00
2880	122,87	0,03	122,93	0,00

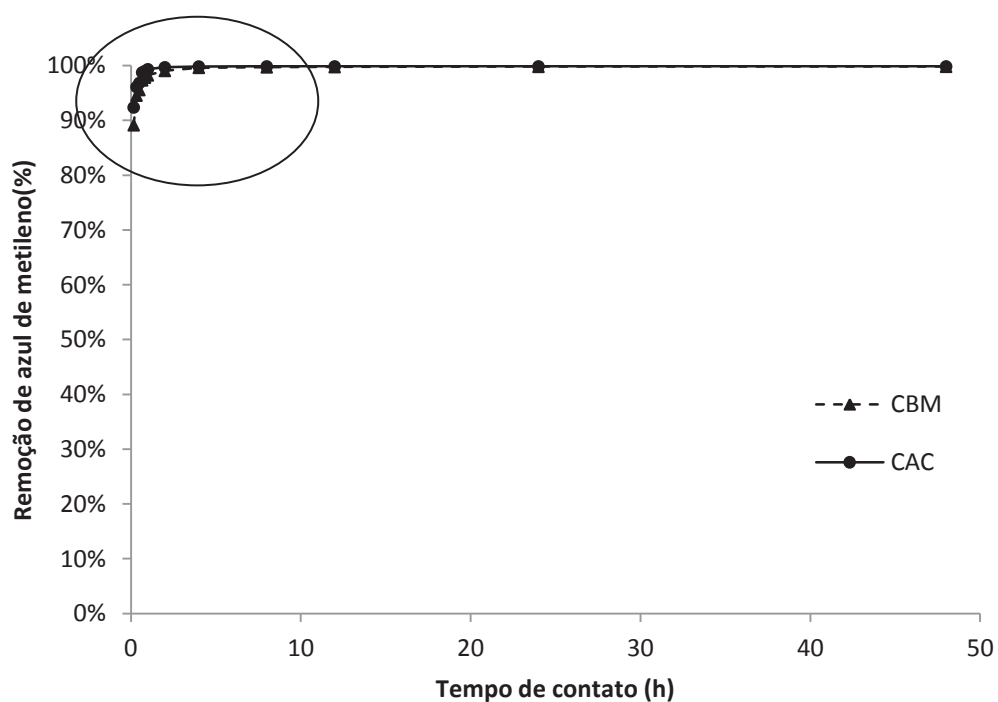
Fonte: o autor (2018).

Tanto a remoção do corante, quanto a capacidade adsortiva aumentam ao longo do tempo. Uma remoção de 89,14% e 92,39%, para o carvão ativado de bagaço de malte e para o carvão ativado de uso comercial, respectivamente, é atingida em apenas 10 minutos do processo de adsorção, resultados semelhantes foram encontrados por Miraboutalebi et al. (2017) na adsorção de azul de metileno em carvão ativado a partir de sabugo de milho.

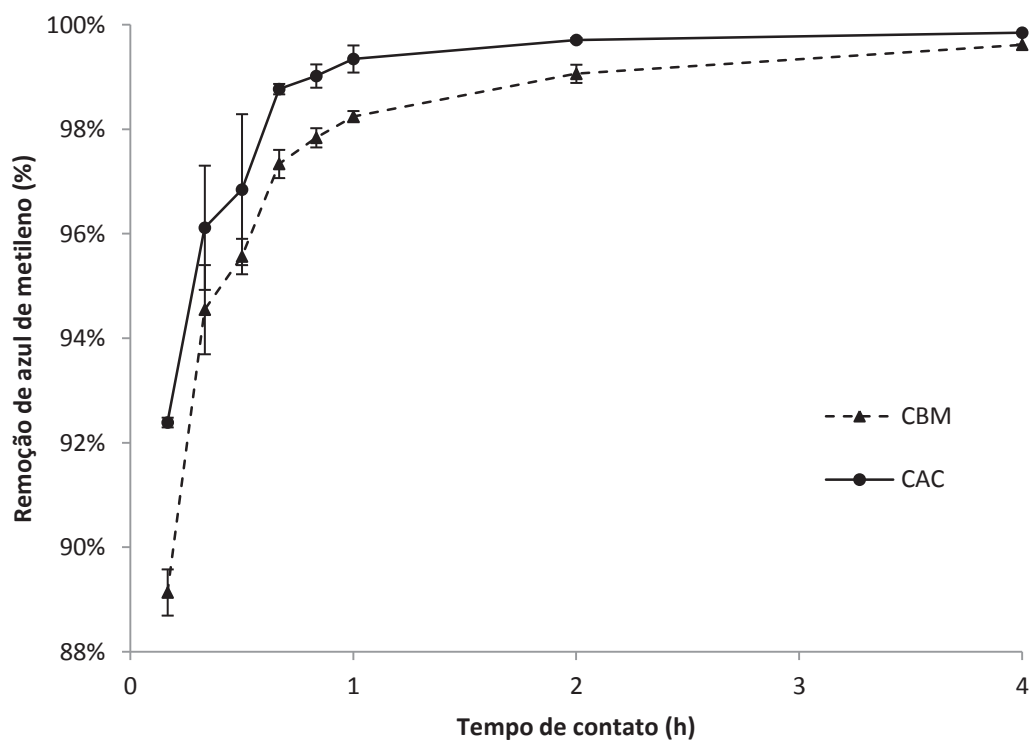
Os valores obtidos para a remoção e capacidade adsortiva demonstram que ocorre uma rápida adsorção do adsorvivo no adsorvente nos instantes iniciais. Após uma hora de adsorção para o carvão ativado comercial e de duas horas para o carvão ativado de bagaço de malte o equilíbrio é praticamente atingido.

O efeito do tempo de contato nos dois fatores escolhidos, remoção e capacidade adsortiva, é representado graficamente na FIGURA 34 e na FIGURA 35, respectivamente.

FIGURA 34 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO



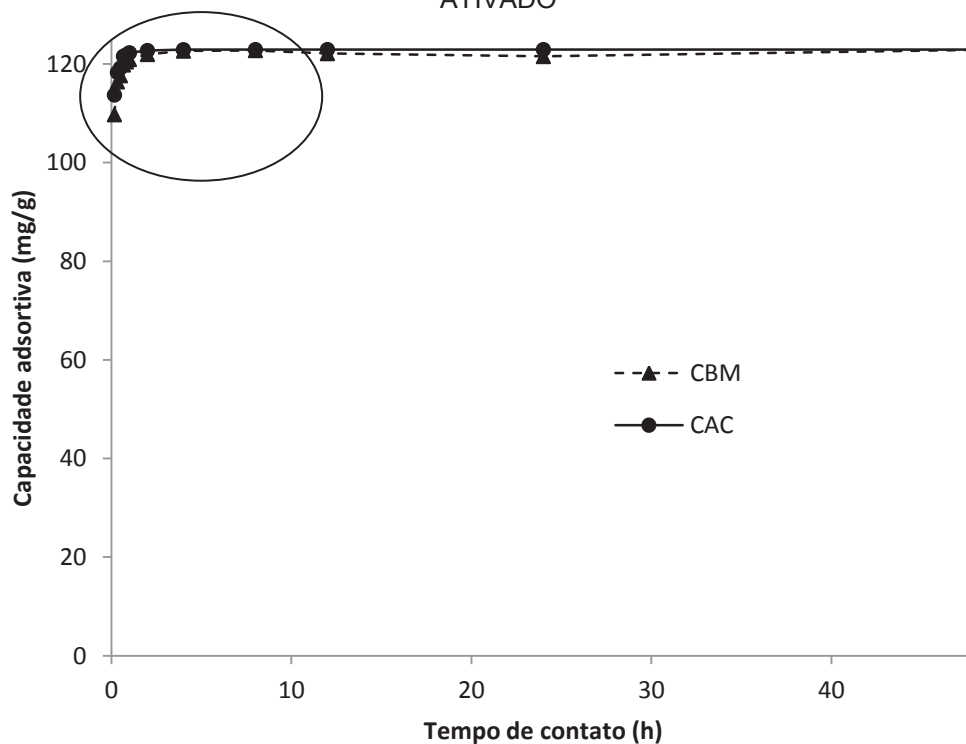
(a) PERÍODO DE CONTATO DE 48 H



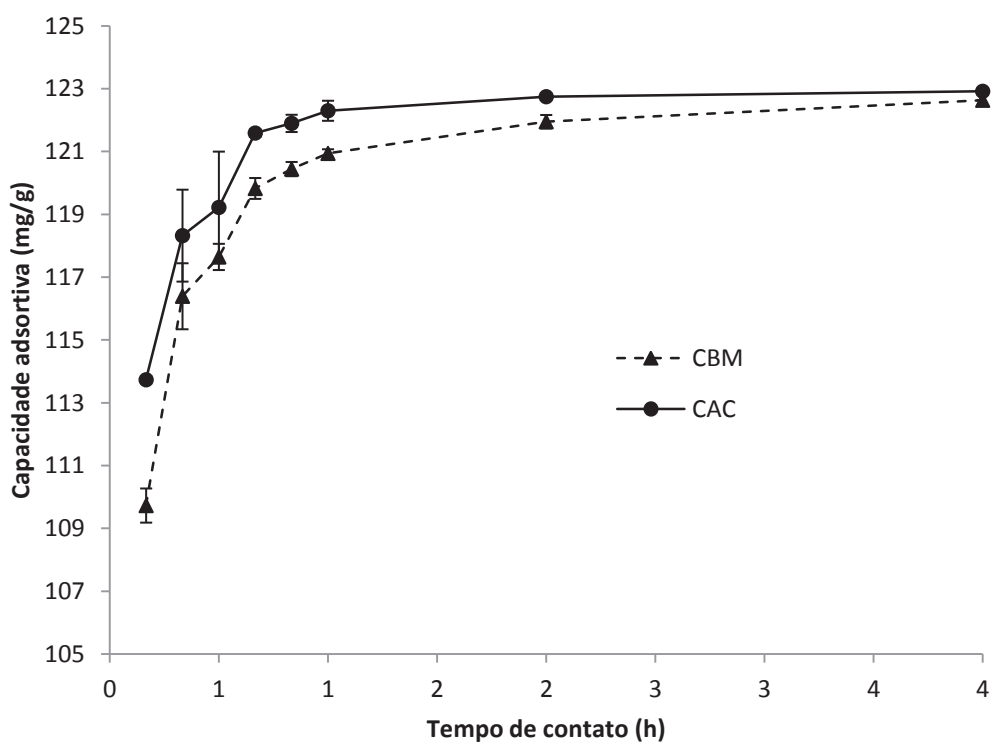
(b) PERÍODO DE CONTATO DE 4 H.

FONTE: o autor (2018).

FIGURA 35 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO



(a) PERÍODO DE CONTATO DE 48 H.



(b) PERÍODO DE CONTATO DE 4 H.

FONTE: o autor (2018).



Com a análise gráfica (FIGURA 34 e FIGURA 35) pode-se constatar que o carvão de uso comercial atinge o equilíbrio mais rapidamente do que o carvão produzido, porém o comportamento dos dois carvões é semelhante, ou seja, não é possível verificar a diferença considerando o gráfico após 48 horas de contato. Este tempo decorrido para atingir o equilíbrio denota a afinidade do adsorvente com o adsorvente.

Uma capacidade adsortiva máxima em torno de 122 mg/g para uma concentração inicial de 250 mg/L de azul de metileno é alcançada com um tempo de equilíbrio correspondente a 1 e 2 h, para o carvão ativado de uso comercial e para o carvão ativado de bagaço de malte, respectivamente.

Um ponto relevante para que alguns pontos do carvão ativado comercial tenham apresentado um desvio padrão maior (tempo de 20 e 30 minutos) pode estar relacionado com a higroscopicidade do material. Uma vez que ocorria uma aderência nas paredes do material, e para evitar este erro no experimento, para tempos maiores era mexido o erlenmeyer para que a quantidade de carvão aderida às paredes estivesse em solução novamente. O carvão ativado de bagaço de malte, por sua vez, como era de esperar devido o seu processo de produção (ativação química) possuía uma melhor molhabilidade e portanto, o efeito de aderência foi menor.

Ainda, no início muitos sítios ativos estão disponíveis para a adsorção, com um elevado gradiente de concentração do corante, porém ao longo do tempo cada vez menos sítios estão vazios, e menor é a concentração de corante no seio do fluido, indicando a possível formação de uma camada de adsorbato na superfície do adsorvente. Assim, as moléculas do adsorbato na superfície geram forças repulsivas, dificultando o processo de adsorção nos sítios ainda restantes, ou seja, a serem preenchidos.

A análise da curva de adsorção demonstra a inclinação abrupta da adsorção do azul de metileno, esta pode estar relacionada com a adsorção instantânea. Isto pode ter ocorrido devido aos efeitos dos grupos funcionais ácidos (4,59 mmol/g) presentes na superfície do adsorvente. Portanto, a adsorção do corante ocorre primeiramente na superfície até a sua saturação, e na sequência as moléculas se difundem para o interior da estrutura porosa do adsorvente, este processo é conhecido como a adsorção intrapartícula, a qual ocorre dentro dos poros internos do adsorvente.

#### 4.6.3.1 Modelos cinéticos

A modelagem cinética é de fundamental importância para se entender os mecanismos envolvidos no processo e como estes influenciam na taxa de adsorção. Os modelos utilizados para o ajuste dos dados experimentais foram os de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de Elovich e o de difusão intrapartícula. Os parâmetros ajustados para cada modelo são apresentados na TABELA 21.

TABELA 21 – VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS DE DIFERENTES MODELOS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

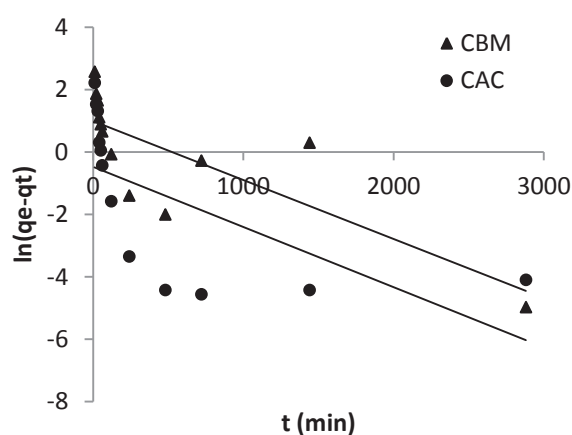
Modelo	Variável	Carvão ativado de bagaço de malte	Carvão ativado comercial
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,002	0,002
	$q_e(\text{calc})/ q_e(\text{exp})$ (mg/g)	2,691/ 122,31	0,624/ 122,81
	$R^2$	0,628	0,406
	SSR	17,194	44,209
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	$k_2$ ( $\text{g}/(\text{mg}.\text{min})$ )	0,005	0,019
	$q_e(\text{calc})/ q_e(\text{exp})$ (mg/g)	122,689/ 122,31	122,962 / 122,81
	$R^2$	0,999	1,000
	SSR	0,013	0,000
<i>Elovich</i>	$\alpha$ ( $\text{mg}/(\text{g}.\text{min})$ )	$3,94.10^{30}$	$2,11.10^{43}$
	$\beta$ (mg/g)	0,624	0,862
	$R^2$	0,575	0,548
	SSR	67,307	39,425
<i>Difusão intrapartícula</i>	$K_d$ ( $\text{mg}/(\text{g}.\text{min}^{0,5})$ )	0,132	0,094
	C (mg/g)	117,690	119,636
	$R^2$	0,299	0,273
	SSR	111,066	63,371

Fonte: o autor (2018).

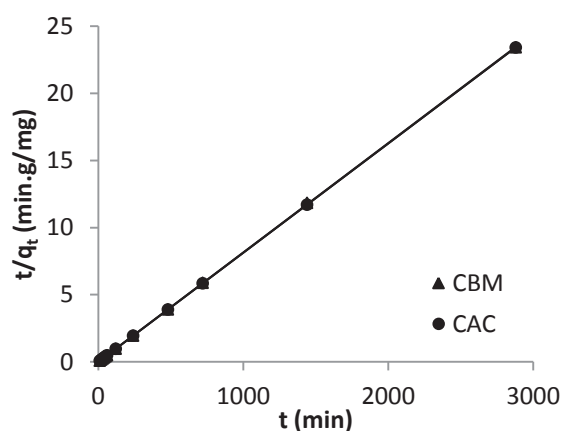
Entre os modelos estudados o de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação ( $R^2=0,999$ ) para os dois carvões

analisados e menor somatório do quadrado dos resíduos (SSR) de 0,013 para o carvão ativado de bagaço de malte e zero para o carvão ativado de uso comercial. Os valores da capacidade adsorptiva de equilíbrio para este modelo ficaram muito próximos demonstrando a sua acuracidade para a representação dos dados experimentais. Os demais modelos obtiveram valores muito distantes dos experimentais e, portanto, não representaram de forma satisfatória o processo de adsorção, como pode ser observado na FIGURA 36.

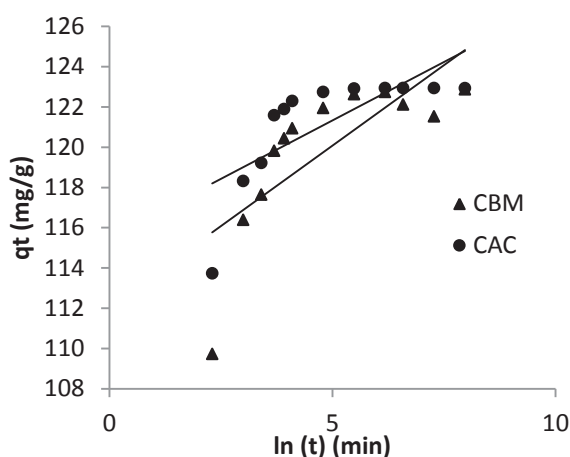
FIGURA 36 – MODELOS CINÉTICOS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS



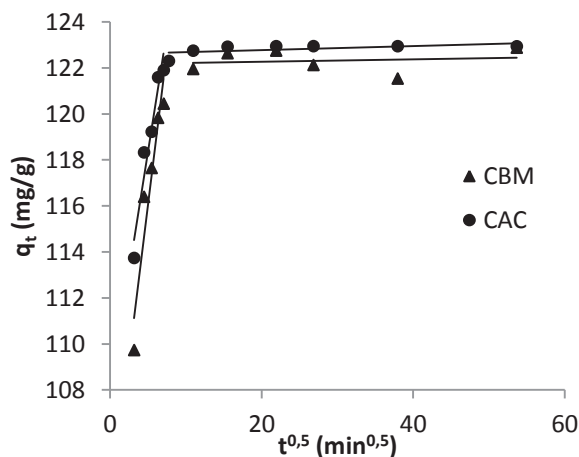
(a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM



(b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM



(c) MODELO DE ELOVICH



(d) MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

FONTE: o autor (2018).

O modelo de pseudo segunda ordem também foi apresentado na literatura como sendo o melhor para a representação da adsorção do azul de metileno em carvão ativado de diferentes origens, tais como: a fibra de rattan (ISLAM et al.,

2017a), a pinha (DAWOOD; SEN; PHAN, 2017), o caroço de damasco (DJILANI et al., 2015) e as cascas de pistache (MOUSSAVI; KHOSRAVI, 2011).

Assim, a aplicabilidade desse modelo denota que a etapa limitante do processo é a de quimissorção, na qual durante o compartilhamento ou a troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato envolve forças de valência.

Tran et al. (2017) em seus estudos com carvão ativado comercial obtiveram fatores de correlação abaixo de 0,78 para todos os modelos aplicados, enquanto que Dawood, Sen e Phan (2017) utilizando carvão obtido de pinha obtiveram um  $R^2$  abaixo de 0,6 para o modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, é perceptível a complexidade da avaliação da adsorção de um corante em carvão ativado e sua dependência com diferentes fatores.

A adsorção de compostos orgânicos nos adsorventes envolve as seguintes etapas consecutivas: o transporte no seio do fluido, a resistência ao transporte na camada de filme de líquido externa, o transporte interno nos poros e a adsorção, sendo que as etapas mais lentas são as que regulam a taxa de adsorção.

O modelo de difusão intrapartícula apresenta duas regiões distintas, demonstrando que diferentes mecanismos de adsorção estão envolvidos em diferentes intervalos de tempo, ou seja, a adsorção ocorre em multiestágios. A primeira região está relacionada com a resistência imposta pela camada limite, enquanto que a segunda região representa a resistência à transferência de massa interna nos poros do carvão ativado. Ainda, a intersecção da reta com o gráfico apresenta o efeito da camada limite.

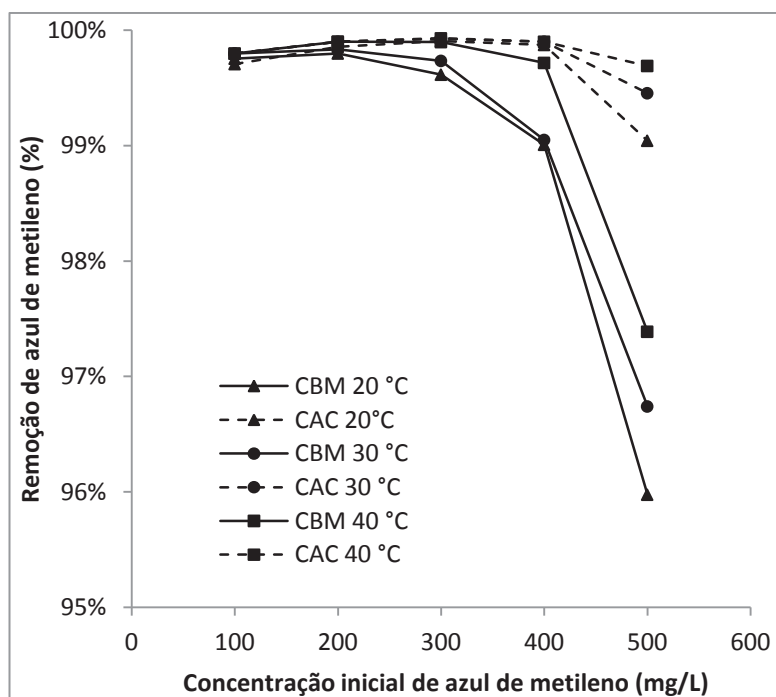
Dessa forma, quanto maior é a contribuição da adsorção de superfície na etapa controladora da taxa, maior é a intersecção e o desvio da origem da curva de adsorção pode ocorrer devido à diferença na taxa de difusão no início e ao final do processo de adsorção.

#### 4.6.4 Influência da temperatura

A influência da temperatura foi avaliada para se verificar de qual modo o seu aumento ou diminuição irá influenciar o processo de adsorção. Para tanto, as temperaturas utilizadas foram de 20, 30 e 40 °C, com as seguintes condições experimentais: dosagem de adsorvente de 2 g/L, tempo de contato de 24 h e velocidade de agitação de 120 rpm.

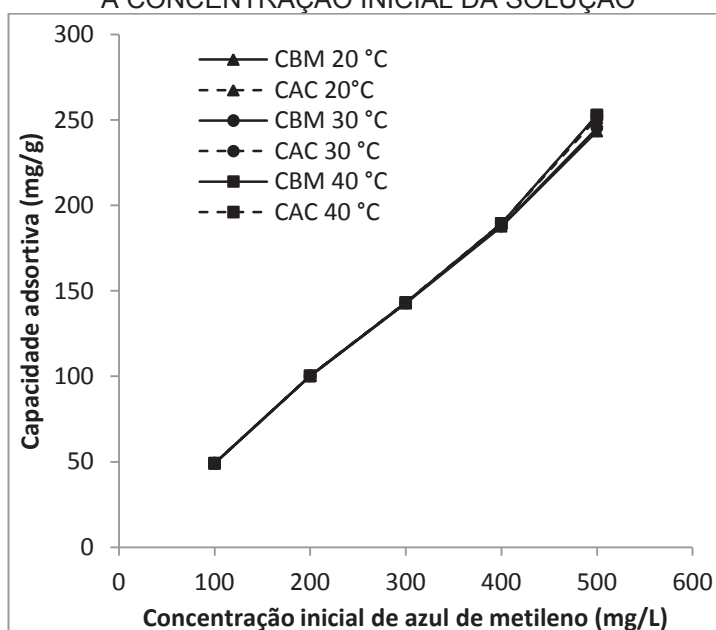
Os resultados obtidos para o carvão ativado de bagaço de malte (CBM) e para o carvão ativado de uso comercial (CAC) de acordo com a concentração inicial da solução de azul de metileno para a eficiência de remoção e capacidade adsortiva são apresentados na FIGURA 37 e FIGURA 38.

FIGURA 37 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 38 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO



FONTE: o autor (2018).

Como evidenciado anteriormente verificou-se que o aumento da concentração inicial da solução de corante influencia diretamente na redução da remoção de azul de metileno. A influência da temperatura na adsorção foi pequena uma vez que ocorreu uma pequena variação das respostas obtidas de remoção de azul de metileno e da capacidade adsortiva.

Para a concentração de 500 mg/L a variação da temperatura implicou em um aumento da remoção de azul de metileno de 0,65% para o carvão ativado de uso comercial e de 1,41% para o carvão ativado de bagaço de malte. A diferença na capacidade adsortiva apresentou comportamento semelhante com uma variação de 3,58 e 1,64mg/g para o carvão ativado de bagaço de malte e o de uso comercial, respectivamente. Os resultados obtidos para esta concentração de azul de metileno são apresentados na TABELA 22 e TABELA 23 e representados graficamente na FIGURA 39.

TABELA 22 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Temperatura (°C)	Carvão ativado de BM		Carvão ativado comercial	
	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)	Remoção média (%)	Desvio padrão (%)
20	95,98	0,73	99,04	0,03
30	96,74	0,16	99,45	0,19
40	97,39	0,54	99,69	0,07

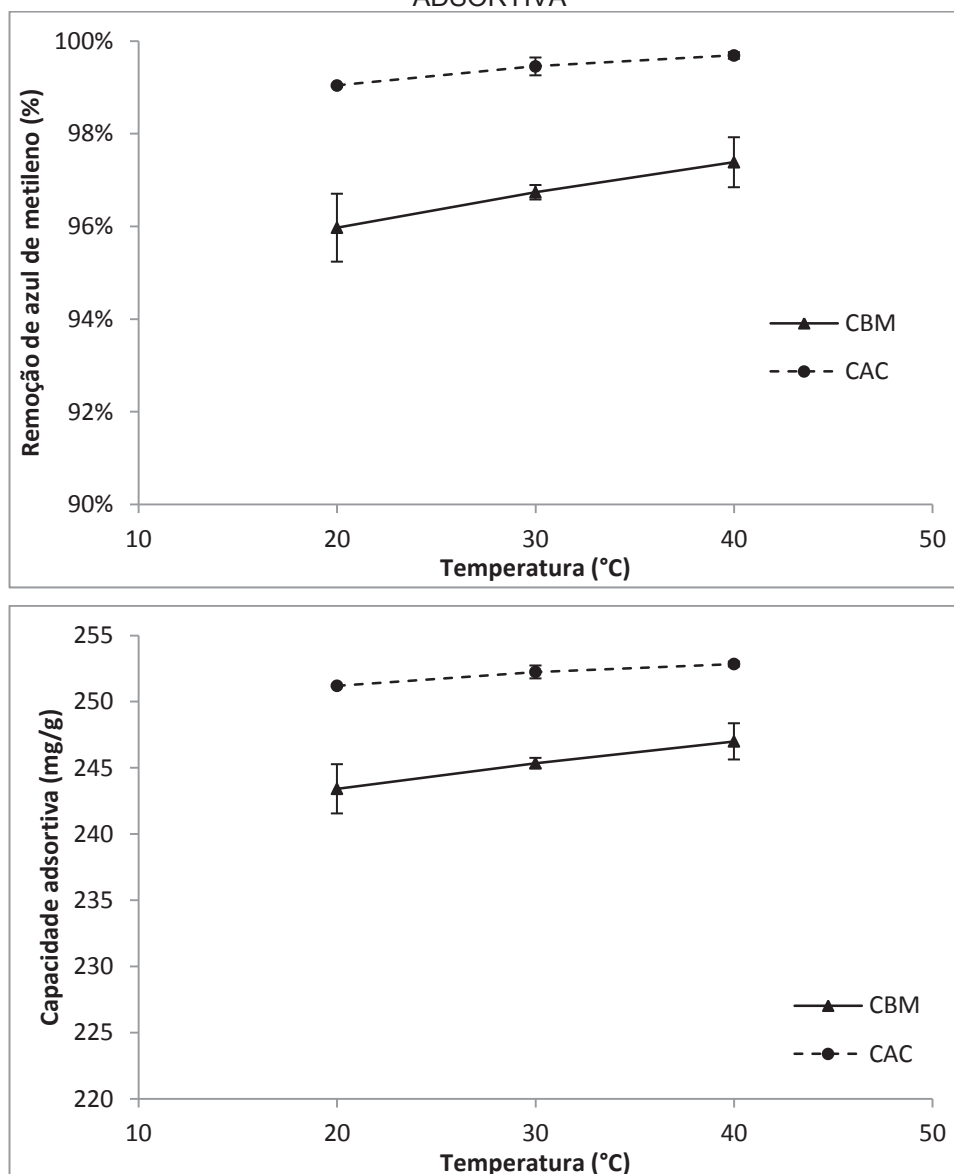
Fonte: o autor (2018).

TABELA 23 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO

Temperatura (°C)	Carvão ativado de BM		Carvão ativado comercial	
	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão	Capacidade adsortiva (mg/g)	Desvio padrão
20	243,42	1,86	251,20	0,08
30	245,36	0,40	252,24	0,49
40	247,00	1,37	252,84	0,18

Fonte: o autor (2018).

FIGURA 39 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO E CAPACIDADE ADSORTIVA



FONTE: o autor (2018).

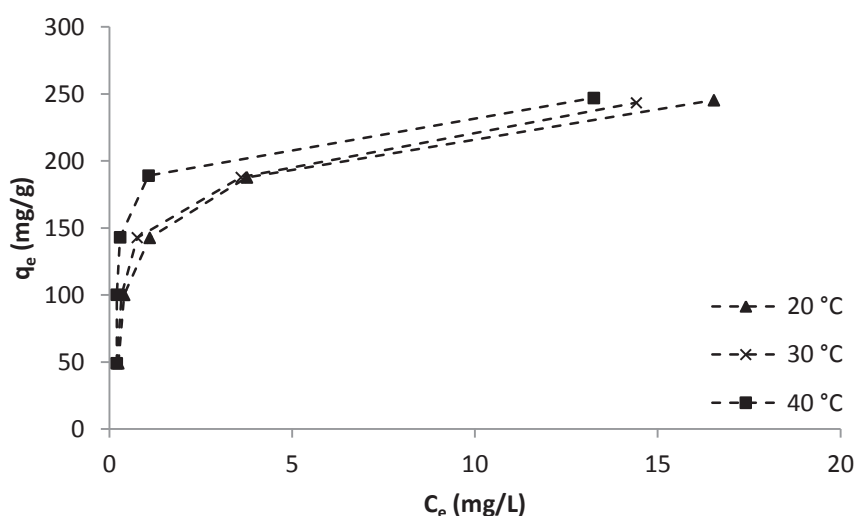
A partir da análise dos resultados percebe-se que a variação para alguns pontos ocorre dentro do desvio padrão dos resultados. Assim, no presente estudo a influência da temperatura não foi representativa para a faixa de valores estudados. O tempo de contato utilizado foi de 24 h, porém, conforme avaliado na influência do tempo de contato, o equilíbrio é atingido nas primeiras horas da adsorção.

Conforme Nascimento et al. (2014) citam que o efeito da temperatura em processos de adsorção afeta a constante de velocidade de adsorção, ou seja, promove o aumento de energia cinética e na mobilidade do adsorvato, diminuindo assim o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio.

#### 4.6.4.1 Isotermas de adsorção

A variação da temperatura também influencia no equilíbrio da adsorção sendo este quantificado por meio das isotermas de adsorção (tempo de contato de 24 h), as quais são apresentadas na FIGURA 40.

FIGURA 40 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MALTE ÀS TEMPERATURAS DE 20, 30 E 40 °C



FONTE: o autor (2018).

O estudo de isotermas é de grande importância na identificação do tipo de mecanismo da adsorção, na avaliação da interação adsorvente/adsorbato determinando a capacidade adsorptiva máxima do adsorvente.

A representação gráfica das isotermas de adsorção permite por meio da visualização das curvas a identificação como sendo as do tipo I, sugerindo que a adsorção ocorre em sítios específicos formando uma monocamada, comportamento em conformidade com o determinado por Langmuir. Este comportamento também foi determinado por Reffas et al. (2010) em seus estudos da adsorção de azul de metileno em carvão ativado a partir de grãos de café.

Este resultado está em conformidade com o melhor ajuste cinético com o modelo de pseudo-segunda ordem, pois dessa forma foi possível verificar que o mecanismo de adsorção ocorre predominantemente por quimiosorção.

A modelagem das isotermas permite a obtenção de parâmetros importantes do processo de adsorção, tais como a capacidade adsorptiva máxima, a constante de



equilíbrio do processo de adsorção/ dessorção, entre outros. Os modelos utilizados para a avaliação das isotermas foram os de Langmuir, Freundlich e Tempkin e os parâmetros obtidos, bem como o coeficiente de correlação estão apresentados na TABELA 24.

TABELA 24 – PARÂMETROS OBTIDOS PARA O AJUSTE DE DIFERENTES MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Temperatura (°C)		20	30	40
<i>Langmuir</i>	$Q_m$ (mg/g)	280,4	288,7	336,2
	$K_L$ (L/mg)	1,0	1,1	1,4
	$R^2$	0,94	0,94	0,59
	SSR	1,06E-5	1,10E-5	6,96E-5
<i>Freundlich</i>	$n$	3,0	3,1	3,6
	$K_F$ ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)}/\text{g}$ )	111,3	118,8	140,2
	$R^2$	0,85	0,83	0,62
	SSR	0,04	0,05	0,11
<i>Tempkin</i>	$\beta$	43,8	41,9	39,0
	$\alpha$ (L/mg)	18,8	26,2	60,5
	$b_T$ (J/mol)	55,6	60,2	66,8
	$R^2$	0,98	0,96	0,82
	SSR	565,95	836,61	4158,40

Fonte: o autor (2018).

Os coeficientes de correlação encontrados para o carvão ativado de bagaço de malte para a temperatura de 40°C foram baixos. Este fato pode estar relacionado com o efeito de que o aumento da temperatura irá aumentar o estado energético das moléculas e dessa forma a hipótese do modelo de Langmuir de que as moléculas adsorvidas não possuem interação entre si não pode ser admitida, devido à maior movimentação destas moléculas, implicando em baixos coeficientes de correlação.

Ainda, se considerarmos os somatórios dos quadrados dos erros nota-se que o modelo de Langmuir é o que possui o melhor ajuste, visto que este parâmetro atinge o menor valor para qualquer temperatura. Enquanto os outros modelos

possuem valores maiores de SSR e portanto, se distanciam do comportamento apresentado para a adsorção.

O ajuste com o modelo de Langmuir está de acordo com a cinética observada para o carvão ativado de bagaço de malte de pseudo-segunda ordem, confirmando que a reação ocorreu em monocamada tendo a quimisorção como mecanismo predominante.

Balarak et al. (2015) demonstraram em seu trabalho que a isoterma de adsorção de Langmuir tem sido amplamente utilizada em muitos processos de adsorção de poluentes e é satisfatoriamente aplicada para a adsorção de um soluto a partir de uma solução aquosa.

Estudos com diferentes resíduos como fonte alternativa para a obtenção de carvão ativado também encontraram melhor ajuste para o modelo de Langmuir, dentre eles pode-se citar: a fibra de rattan (ISLAM et al., 2017a), os resíduos de semente de girassol (FOO; HAMEED, 2011) e a casca de pinhão (ROYER et al., 2009).

A constante de Tempkin ( $b_T$ ) por sua vez está relacionada ao calor de adsorção e apresentou comportamento semelhante ao do parâmetro  $K_L$ , ou seja, para o carvão ativado de bagaço de malte esta aumentou com o aumento da temperatura. Este efeito pode estar relacionado à variação de entalpia do processo de adsorção, sendo que o aumento dos parâmetros com a temperatura denota um processo endotérmico.

Outro parâmetro determinado a partir da equação de Langmuir foi a capacidade adsorptiva máxima do adsorvente estudado para tal aplicação. Os resultados encontrados para o carvão ativado de bagaço de malte foram apresentados na TABELA 24, ou seja, de 280,4, 288,7 e 336,2 mg/g para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C, respectivamente.

Dessa forma, percebe-se que o aumento da temperatura provocou um aumento da capacidade adsorptiva do carvão obtido. Ainda, o processo de adsorção é específico para cada conjunto escolhido, mas de forma geral é interessante verificar que o carvão ativado de bagaço de malte do presente estudo para a aplicação na remoção de azul de metileno alcançou uma capacidade adsorptiva máxima próxima de outros carvões obtidos de diferentes fontes vegetais, para a remoção do mesmo corante. Os valores obtidos por outros autores e as condições utilizadas no processo de adsorção são apresentados na TABELA 25.

TABELA 25 – CAPACIDADE ADSORTIVA MÁXIMA DE ADSORVENTES DE DIFERENTES ORIGENS PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Resíduo	Dose de adsorvente (g/L)	Tempo de contato (h)	Temperatura (°C)	Capacidade adsortiva máxima (mg/g)	Referência
<b>Bagaço de malte</b>	<b>2</b>	<b>24</b>	<b>40</b>	<b>336,2</b>	<b>Presente estudo</b>
Semente de girassol	2	24	30	473,44	FOO; HAMEED, 2011
Casca de karanja	1	28	40	239,40	ISLAM et al., 2017c.
Grãos de café	2	24	30	667,80	JUNG et al., 2016
Fibra de rattan	1	30	30	359	ISLAM et al., 2017a
Casca de coco	1	24	30	200,01	ISLAM et al., 2017b

Fonte: o autor (2018).

Vale ressaltar ainda, que o carvão ativado a partir do bagaço de malte possui vantagens práticas devido à sua disponibilidade e o seu baixo custo, o que não é o caso de outros resíduos como: as cascas de pinhão (sazonalidade), a casca de karanja (não é comum no Brasil) e até mesmo as cascas de pistache (pouco utilizada no Brasil).

Assim este carvão obtido no presente estudo demonstrou ser um adsorvente com elevada eficiência na remoção de azul de metileno, necessitando apenas verificar a sua eficiência em efluentes industriais reais, em que a presença de outras impurezas podem afetar no processo de adsorção.

Ainda, a partir do modelo de Langmuir é possível determinar o fator  $R_L$ , sendo que a adsorção é favorável para valores entre 0 e 1. Os resultados estão dentro da faixa em que a adsorção é favorável. Esta verificação é corroborada pelos valores de “n” determinados pelo modelo da isoterma de Freundlich, sendo que todos possuem valor maior que a unidade, ou seja, a adsorção foi favorecida nas condições utilizadas nos experimentos. Os valores obtidos para este parâmetro de acordo com as concentrações iniciais são apresentados na TABELA 26.

TABELA 26 – VALORES DE  $R_L$  DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AZUL DE METILENO

Concentração inicial de AM (mg/L)	Carvão ativado de bagaço de malte		
	20 °C	30°C	40°C
100	0,0102	0,0087	0,0073
200	0,0051	0,0044	0,0037
300	0,0034	0,0029	0,0024
400	0,0026	0,0022	0,0018
500	0,0021	0,0017	0,0015

Fonte: o autor (2018).

#### 4.6.5 Dados termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos fornecem dados sobre as mudanças energéticas que estão associadas ao processo de adsorção, estes foram obtidos a partir dos dados obtidos experimentalmente, bem como do ajuste da isoterma de Langmuir e os resultados são apresentados na TABELA 27.

TABELA 27 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO

Parâmetro termodinâmico	Carvão ativado de bagaço de malte		
	293 K	303 K	313 K
$\Delta G$ (J/mol)	86,5	-350,6	-787,7
$\Delta H$ (J/mol)		12892,9	
$\Delta S$ (J/mol.K)		43,7	

Fonte: o autor (2018).

Apesar dos dados experimentais demonstrarem que a remoção do azul de metileno ocorre com uma alta eficiência de remoção, em torno de 99%, os valores da variação da energia livre de Gibbs para a temperatura de 20 °C ficou positivo. Valores positivos apontam para um processo não espontâneo, porém a ordem de grandeza dos valores encontrados é pequena.

Para valores negativos, denota-se que a adsorção é espontânea e favorável, sendo que em valores absolutos, percebe-se o aumento da energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura para o carvão ativado de bagaço de malte.

A variação de entalpia ficou positiva, para o carvão ativado de bagaço de malte, denotando que o processo possui uma natureza endotérmica, o que foi demonstrado pelo aumento da quantidade adsorvida e do valor da constante de equilíbrio em altas temperaturas. A reação endotérmica pode ser atribuída ao aumento da mobilidade dos íons de corante maiores e a afinidade com os sítios adsorptivos. O processo endotérmico ocorre pelo aumento da taxa de difusão das moléculas de adsorbato ao longo da camada limite externa e nos poros internos das partículas do adsorvente (AHMED, 2016).

Os valores de entropia são relativamente baixos e revelam a afinidade do carvão ativado com o azul de metileno, sendo definida como o grau de desordem do sistema (BALARAK et al., 2015). Enquanto que para o carvão ativado de bagaço de malte houve um aumento da entropia, denotado pela maior aleatoriedade da organização do adsorbato na interface sólido-solução, comportamento semelhante ao obtido por Barbosa et al. (2014) para carvões ativados produzidos a partir de aguapé.

#### 4.7 ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO CICLO DE VIDA DO CARVÃO ATIVADO

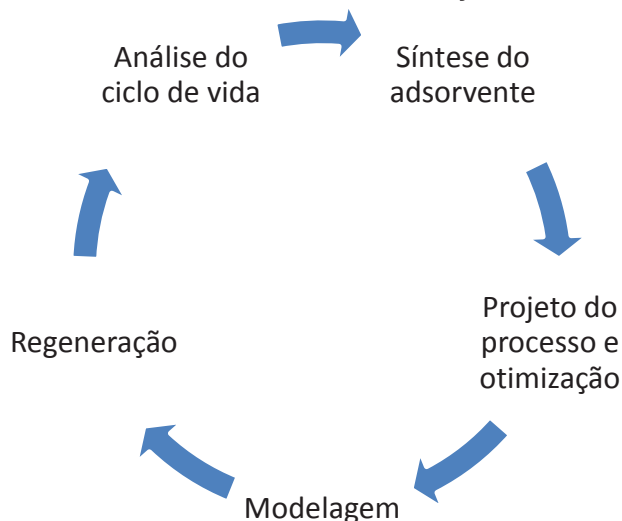
O presente estudo cumprindo seus objetivos propostos apresenta uma alternativa de destinação para o bagaço de malte úmido, um resíduo de cervejaria, propondo a sua valoração ao passar por um tratamento químico para melhorar suas características adsorptivas e poder ser utilizado na adsorção de azul de metileno.

No entanto, como todo processo de produção, tem-se a geração de resíduos e efluentes. Assim, é importante avaliar o ciclo de vida do carvão ativado, desde o seu material precursor, seu processo de obtenção e sua aplicação e destinação final.

Bonilla-Petriciolet et al. (2017) citam o processo de intensificação, como uma estratégia a ser utilizada na melhoria do desempenho do processo como um todo, possibilitando o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e mais eficientes energeticamente.

Em particular o processo de adsorção envolve diversos aspectos técnicos que podem ser analisados sob a perspectiva da intensificação, conforme apresentado na FIGURA 41.

FIGURA 41 – PROCESSO DE INTENSIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO



Fonte: Adaptado de Bonilla-Petriciolet et al. (2017).

Uma visão geral deste ciclo será abordada relacionando os aspectos ambientais envolvidos no processo. Uma vez que a pesquisa nos diversos estágios do processo de adsorção é de fundamental importância para enfrentar os desafios no controle da poluição da água.

A primeira etapa de preparação trata-se da secagem do bagaço de malte úmido, uma vez que este material possui um alto teor de umidade, em torno de 75%. A utilização de prensas para reduzir a umidade tem tido bons resultados de acordo com Thomas e Rahman (2006), este processo torna-se importante para diminuir os custos do transporte do material, bem como os custos relacionados com a secagem em estufa, com alto consumo energético.

Após a secagem e moagem, é realizado o peneiramento do material, assim aquelas que são maiores podem retornar ao processo para a redução do seu tamanho e as partículas menores devem ser destinadas adequadamente. Estas partículas com mesh < 80 podem seguir para diferentes soluções como apresentado anteriormente no item 2.1.3 deste trabalho, o qual apresentou as principais alternativas de destinação deste tipo de material.

Durante o processo de produção do carvão ativado uma das etapas mais críticas está relacionada à lavagem do carvão ativado após a pirólise, uma vez que se tem a alta geração de efluente contaminado com o agente químico. Timur et al. (2010 e 2006) produziram carvão ativado a partir de talos de orégano e polpa de carvalho e propuseram a recuperação do agente ativante desta água de lavagem e sua reutilização na impregnação.

Estes autores, em seus estudos, alcançaram uma recuperação na faixa de 75 a 80% do agente químico e notaram uma pequena diminuição na área superficial dos carvões produzidos a partir da água de lavagem reciclada. Esta proposta torna-se promissora tanto ambientalmente com a redução da quantidade de efluentes e a demanda por mais agente químicos, como economicamente com a necessidade de compra de agente químico apenas para a reposição das perdas.

O calor dos gases condensáveis pode também ser utilizado na planta para o aquecimento de outros equipamentos, dessa forma economizando energia.

O carvão ativado bruto deve passar ainda por uma secagem, moagem e peneiramento para que possa ser classificado em diferentes granulometrias. Os principais formatos são o carvão ativado granulado e o carvão ativado em pó que irão diferenciar-se pelo tamanho, sendo que o primeiro é constituído predominantemente por partículas acima de mesh 80 e o segundo partículas abaixo deste tamanho (NATURALTEC, 2017). Cada um dos dois possuem aplicações distintas devido às suas características intrínsecas.

A utilização do carvão ativado na indústria para a remoção de corantes normalmente é realizada em colunas de adsorção. Uma vez que o leito esteja saturado com o adsorbato pode-se proceder a uma regeneração e/ou reativação.

A regeneração está relacionada com a utilização de algum solvente que ao passar pela coluna desorve o adsorbato e assim é possível proceder à sua recuperação. De acordo com Lu et al. (2011) a regeneração química é atrativa e merece atenção porque pode ser realizada *in situ* e com um menor atrito e degradação da estrutura porosa se comparado com outros métodos.

Além deste processo, o qual reduz o custo de transporte, bem como as perdas devido à movimentação de retirada e troca de adsorvente no leito de adsorção, uma outra alternativa é o envio do carvão ativado saturado para uma indústria que irá fazer a regeneração térmica ou reativação, porém este método

possui uma perda de material e alteração na estrutura porosa devido à carbonização do material a temperaturas elevadas.

Três principais métodos são comumente utilizados para a disposição ou tratamento do carvão ativado saturado: regeneração ou reativação, aterro e incineração. Dos custos relacionados a cada destinação a reativação ou regeneração é a mais barata, seguida pelo aterro e pela incineração, respectivamente. O aterro sendo mais barato que a incineração torna-se a opção preferida para o carvão que não pode ser reativado, porém pode causar danos ambientais com a lixiviação do adsorvivo. A incineração é a opção mais cara, porém os poluentes são destruídos (WORCH, 2012; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2009).

Um estudo dos aspectos ambientais envolvidos com o processo de regeneração realizado por He (2012) demonstrou que a produção de um carvão ativado novo libera em torno de oito vezes mais dióxido de carbono equivalente do que a reativação, demonstrando que este processo possui impactos ambientais substancialmente menores do que aquele. Ainda Novicki (2016) cita que o custo do carvão ativado reativado é em torno da metade de um carvão ativado novo.

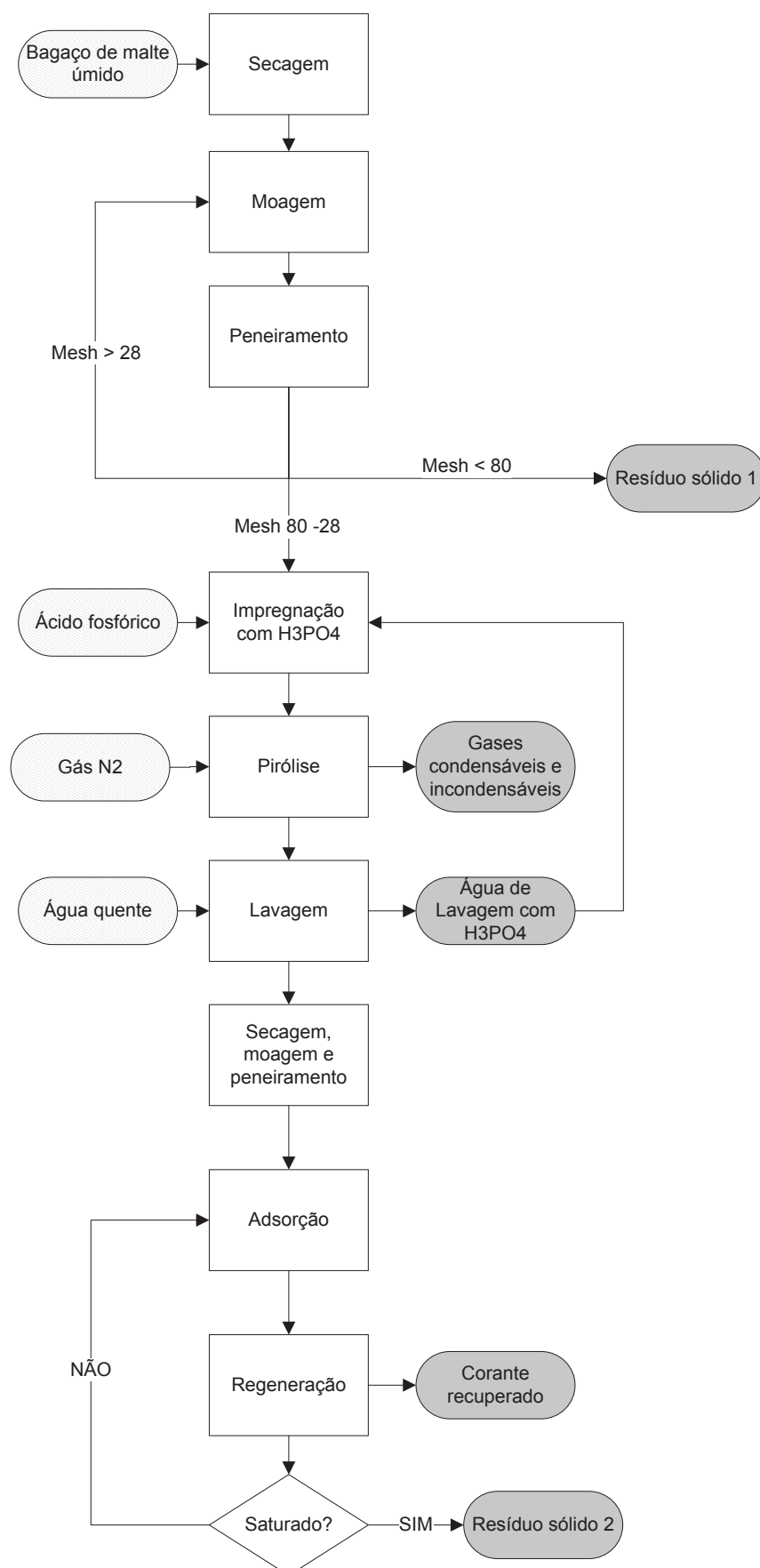
Outra opção que vem crescendo é a utilização do potencial energético existente no carvão ativado saturado. Seixas, Gimenes e Fernando-Machado (2016) em seu estudo com o carvão ativado de bagaço de cana de açúcar que foi utilizado para o tratamento da vinhaça avaliaram que o carvão ativado em alguns casos possuía um poder calorífico da ordem da madeira de cedro, em torno de 4.600 cal/g, uso semelhante foi proposto por Ronda et al. (2015).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (BRASIL, 2010) tendo como um de seus objetivos: “a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem e o tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (Art. 7º, parágrafo II), corrobora com os esforços para se conseguir uma melhor destinação para o resíduo cervejeiro, bem como do carvão ativado saturado após a sua utilização.

Dessa forma foi possível perceber que novas técnicas para o reaproveitamento, reciclagem e reutilização de materiais anteriormente descartados diretamente trazem ações mais sustentáveis para os processos envolvendo o ciclo de vida do carvão ativado, de modo a exemplificar as etapas aqui propostas foi desenvolvido um diagrama de blocos apresentado na FIGURA 42.



FIGURA 42 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO



Fonte: o autor (2018).

## 5 CONCLUSÃO

O presente estudo cumprindo com os objetivos propostos desenvolveu uma metodologia para a obtenção de carvão ativado a partir de uma fonte alternativa e de baixo custo que é o resíduo da indústria cervejeira, o bagaço de malte.

As análises de caracterização deste material demonstraram que além da sua grande disponibilidade ao longo de todo o ano e o seu baixo custo, ele apresenta características desejáveis para um material precursor, dentre as quais se verificaram: o alto teor de carbono fixo (22,37%), implicando em um maior rendimento da produção de carvão ativado, o alto teor de material volátil (74,09%), propriedade necessária para o desenvolvimento da estrutura porosa e baixo teor de cinzas (3,34%) que influenciará no processo de adsorção.

Todas estas avaliações foram corroboradas pelos resultados obtidos na produção do carvão ativado e nas análises de suas características adsorptivas: com o rendimento variando entre 18,35 e 44,09% na produção de carvão ativado e uma eficiência de remoção de azul de metileno variando entre 92,55 e 99,21 %.

Dos fatores avaliados no processo de produção de carvão ativado: a temperatura de ativação e a razão de impregnação. O aumento da temperatura de ativação provocou uma redução tanto no rendimento do processo, quanto na eficiência de remoção do azul de metileno. Já, a razão de impregnação com uma menor influência, com o seu aumento provocou a diminuição do rendimento e um aumento da remoção.

A otimização do processo com o uso da função desejabilidade atingiu um valor máximo e ótimo de 0,906 no intuito de maximizar tanto o rendimento, quanto a eficiência de remoção do azul de metileno. As condições experimentais correspondentes a este máximo foram definidas como a temperatura de ativação em torno de 500 °C e a razão de impregnação de 1:3. O carvão ativado produzido nestas condições, e considerado ótimo, foi utilizado nos ensaios de aplicação na remoção do corante azul de metileno.

A avaliação dos grupos ácidos e básicos demonstrou que o carvão ativado comercial possui um caráter mais básico do que os aqui produzidos. Este fato pode estar relacionado com o processo de ativação utilizado. Por outro lado, os carvões de bagaço de malte possuem um caráter ácido mais acentuado, o que é interessante para a adsorção do corante azul de metileno.

Na aplicação do carvão ativado produzido no tratamento de efluente com azul de metileno a dosagem de adsorvente é um fator importante, sendo que o seu aumento provocou um aumento na remoção, com a maior quantidade de sítios ativos disponíveis, e ao mesmo tempo uma diminuição na capacidade adsortiva pois diminui-se a razão corante/adsorvente. A dosagem a partir da qual não houve grande diferença na eficiência de remoção e, portanto, foi considerada como ótima, foi a de 2 g/L.

Em um comparativo com o carvão ativado comercial, o aumento da concentração inicial da solução de azul de metileno demonstrou que é necessário uma maior quantidade de carvão ativado de bagaço de malte para alcançar níveis de remoção semelhantes ao de uso comercial, principalmente para as concentrações mais elevadas. O carvão ativado de bagaço de malte com uma dosagem de 1 g/L diminuiu a remoção de 99,54 % para 80,02 % com o aumento da concentração inicial de azul de metileno de 100 para 400 mg/L.

O equilíbrio da adsorção foi atingido rapidamente para os carvões estudados, sendo que no tempo de contato de 10 minutos o carvão ativado de bagaço de malte e o carvão ativado de uso comercial atingiram uma eficiência de remoção de azul de metileno de 89,14 % e 92,39%, respectivamente.

Um tempo de contato de uma hora para o carvão ativado de uso comercial e de duas horas para o carvão ativado de bagaço de malte foi necessário para atingir o equilíbrio, com uma remoção acima de 99 % e uma capacidade adsortiva de equilíbrio em torno de 122 mg/g.

O processo de adsorção do corante azul de metileno no carvão ativado estudado apresentou-se como uma quimiosorção, ou seja, ocorrendo em monocamada. Este resultado foi corroborado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem que teve o melhor ajuste, bem como a isoterma de Langmuir que representou de forma melhor o comportamento da adsorção.

A capacidade adsortiva máxima determinada para o carvão ativado de bagaço de malte foi de 336,2 mg/g. Assim, após a otimização do processo de produção, o carvão obtido apresentou características adsortivas promissoras para o seu uso no tratamento do azul de metileno, com resultados comparáveis aos encontrados para o carvão ativado de uso comercial.

Dessa forma, o estudo obteve êxito em seus objetivos inicialmente propostos, promovendo a valorização de um resíduo industrial e contribuindo para os desafios

no tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes. Ainda, vale ressaltar que a utilização de uma fonte alternativa para a produção do carvão ativado traz novas perspectivas para a utilização desse tipo de tratamento para outros poluentes.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo demonstrou a aplicabilidade do bagaço de malte como material precursor na produção de um carvão ativado com elevada afinidade no tratamento do corante azul de metileno em solução aquosa. Mas visando contribuir de forma complementar as seguintes recomendações de grande importância são sugeridas para trabalhos futuros:

- Ampliar o estudo com a verificação de outros fatores como diferentes agentes químicos, tempo de impregnação e tempo de ativação.
- Estudar a reutilização da água de lavagem e a recuperação do agente ativante.
- Avaliar a capacidade adsortiva do carvão ativado obtido para outros poluentes.
- Realizar um *scale-up* do processo, avaliando-o em uma escala piloto e testando com efluentes industriais reais.
- Avaliar a viabilidade econômica do processo proposto.

## REFERÊNCIAS

- ADINATA, D.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Bioresource Technology**, v. 98, p. 145-149. 2007.
- AHMED, M.J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 89-99. 2016.
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n.3, p. 324-331. 2011.
- ALJEBOREE, A.M.; ALSHIRIFI, A.N.; ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381- S3393. 2017.
- ALMEIDA, C.F. **Produção de carvão ativado quimicamente a partir da *Palmaçea Mauritia Flexuosa* e o estudo de suas propriedades adsorptivas**. 2015. 68f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2015.
- AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 01, p. 127-136. 2009.
- ALTENOR, S.; CARENE, B.; EMMANUEL, E.; LAMBERT, J.; EHRHARDT, J.; GASPARD, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1029-1039, 2009.
- AMELINCKX, A. (Beer) Waste not, want not: 5 ways breweries recycle their waste. **Modern Farmer**, 10 ago. 2015. Disponível em: <<http://modernfarmer.com/2015/08/recycled-brewery-waste/>>. Acesso em: 23 mai. 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3172-89**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. Pennsylvania, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (CERVBRASIL). **Anuário 2016**. São Paulo: Cervbrasil. Disponível em: <[www.cervbrasil.org.br](http://www.cervbrasil.org.br)>. Acesso em: 23 set. 2017.
- AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous materials**, v.66. p. 189-195. 2003.
- BALARAK, D.; JAAFARI, J.; HASSANI, G.; MAHDAVI, Y.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V.K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of

methylene blue from aqueous solution: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 7, p. 16-19. 2015.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. SPRINGER: Switzerland. 2017.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 ago. 2010.

BREWERS ASSOCIATION. Solid waste reduction manual. 41 p. Boulder, USA. 17 mar. 2014. Disponível em: <[https://www.brewersassociation.org/attachments/0001/1529/Sustainability\\_Manual\\_Solid\\_waste.pdf](https://www.brewersassociation.org/attachments/0001/1529/Sustainability_Manual_Solid_waste.pdf)>. Acesso em: 27 mai. 2016.

CARRIER, M.; HARDIE, A.G.; URAS, U.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J.H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.96, p. 24-32. 2012.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment – integration of adsorption and biological treatment**. USA: Wiley-VCH, 2012.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90p, 2003.

CORDEIRO, L.G.; EL-AOUAR, A.A.; GUSMÃO, R.P. Caracterização do BM oriundo de cervejarias. **Revista Verde**, v.7, n.3, p. 20-22. 2012.

CRETESCU, I.; LUPASCU, T.; BUCISCANU, I.; BALAU-MINDRU, T.; SOREANU, G. Low-cost sorbents for the removal of acid dyes from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 108, p. 57-66. 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAWOOD, S.; SEN, T.K.; PHAN, C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 76-81. 2017.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326-334. 2011.

DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833-846. 2007.

DJÍLANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; DJAZI, F.; BOUCHEKIMA, B.; LALLAM, A.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p.112-121. 2015.

ESQUERDO, V.M.; CADAVAL JR, T.R.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 7-15, 2014.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption processes for water treatment**. Stoneham, USA: Butterwoths, 1987.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com zinco e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e Aplicação na adsorção de íon cloreto**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza. João Pessoa – PB. Novembro – 2008.

FIERRO, V.; MUÑIZ, G.; BASTA, A.H.; EL-SAIED, H.; CELZARD, A. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 27-34, 2010.

FOO, K. I.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Bioresource Technology**, v.102, 2011.

FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L., ANDERSEM, B.L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GAUTAN, R.K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M.C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 239-259. 2014.

GEORGIN, J. **Preparação de carvão ativado a partir de casca de amendoim para uso como adsorvente na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas**. 2016. 69p. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

GHANI, Z.A.; YUSOFF, M.S.; ZAMAN, N.Q.; ZAMRI, M.F.M.A.; ANDAS, J. Optimization of preparation for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Magement**, v. 62, p. 177-187. 2017.



GÓMEZ, N.; ROSAS, J.G.; CARA, J.; MARTÍNEZ, O.; ALBUQUERQUE, J.A.; SÁNCHEZ, M.E. Slow pyrolysis of relevant biomass in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. **Journal of Cleaner Production**, v. 120, p. 181-190. 2016.

GONÇALVES, G.C.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T. Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir dos resíduos da indústria cervejeira. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. 2014.

GONÇALVES, G.C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T.; FIAMETTI, K.G.; SILVA, G.M.C. Estudo da pirólise do BM para a obtenção de bio-óleo e carvão. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis. Outubro de 2014a.

GONÇALVES, G.C.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T.; FIAMETTI, K.G.; SILVA, G.M.C. Produção e caracterização de carvão ativado granulado e bio-óleo a partir dos resíduos da indústria cervejeira. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis. Outubro de 2014b.

HABIB, M.; HABIB, U.; MENON, A.R.; KHAN, A.U.; REHMAN, Z.; ZEB, A.; MOEED, A.; PASHA, M.K. Bio-chemicals derived from waste: building on the concept of a bio-refinery. **Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry**, v. 14, n. 2., p. 1-7. 2013.

HE, K. A calculation of the environmental footprint of a granular activated carbon regeneration facility. **Environmental Footprint of Regenerating GAC**, 2012.

HEYLMANN, K.K.A. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssgo no tratamento de efluente têxtil**. 2015, 74 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

ISLAM, M.A.; AHMED, M.J.; KHANDAY, W.A.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, p. 279-285. 2017a.

ISLAM, M.A.; AHMED, M.J.; KHANDAY, W.A.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. Mesoporous activated coconut shell – derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization – NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 237-244. 2017b.

ISLAM, M.A.; SABAR, S.; BENHOURIA, A.; KHANDAY, W.A.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. Nanoporous activated carbon prepared from karank (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 96-104. 2017c.

JUNG, K.; CHOI, B.H.; HWANG, M.; JEONG, T.; AHN, K. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium



alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 185-195. 2016.

KAVEESHWAR, A.R.; PONNUSAMY, S.K.; REVELLAME, E.D.; GANG, D.D.; ZAPPI, M.E.; SUBRAMANIAN, R. Pecan shell based activated carbon for removal of iron (II) from fracking water: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 114, p. 107 – 122. 2018.

KIM, J.; SOHN, M.; KIM, D.; SOHN, S.; KWON, Y. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for  $\text{Cu}^{2+}$  ion. **Journal of Hazardous Materials**, v. B85, p. 301-315. 2001.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Preparation and characterization oh high surface área activated carvon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . **Result in Physics**, v. 6, p. 651-658. 2016.

KYZAS, G.Z.; DELIYANNI, E.A.; MATIS, K.A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 74-83. 2016.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I – Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, nov. 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504. 2016.

LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. Adsorption and Ion Exchange. In: LEVAN, CARTA & YON, H. R.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7 ed. New York, USA: McGraw-Hill, 1999. p. 16-1 a 16-66.

LIN, L.; ZHAI, S.; XIAO, Z.; SONG, Y.; AN, Q.; SONG, X. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 437-443, 2013.

LIOU, T. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 129-142, 2010.

LIOU, T.; WU, S. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 696-703, 2009.

LIU, Q.; ZHENG, T.; LI, N.; WANG, P.; ABULIKEMU, G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 3309-3315. 2010.

LOREDO-CANCINO, M.; SOTO-REGALADO, E.; CERINO-CÓRDOVA, F.J.; GARCÍA-REYESM R.B.; GARCÍA-LEÓN, A.M.; GARZA-GONZÁLEZ, M.T. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 125, p. 117-125. 2013.

LU, P.; LIN, H.; YU, W.; CHERN, J. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, p. 305-311. 2011.

MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; REINOSO, F. R. **Introduction to Carbon Technologies**. University of Alicante. Spain, 1997.

MATHIAS, T.R.S.; MELLO, P.P.M.; SÉRVULO, E.F.C. Solid wastes in brewing process: a review. **Journal of Brewing and Distilling**, Rio de Janeiro, Vol. 5, p. 1-9, 7 jul. 2014. DOI. 10.5897/JBD2014.0043. Disponível em: <www.academicjournals.org/JBD>. Acesso em: 13 mai. 2016.

MERCADO LIVRE. Disponível em: [https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-963478283-carvo-ativado-granulado-12-x-25-mesh-embalagem-25-kg-\\_JM](https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-963478283-carvo-ativado-granulado-12-x-25-mesh-embalagem-25-kg-_JM). Acesso em: 24 ago. 2018.

MIHELIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B. **Engenharia ambiental: fundamentos, sustentabilidade e projeto**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

MIRABOUTALEBI, S.M.; NIKOUZAD, S.K.; PEYDAYESH, M.; ALLAHGHOLI, N.; VAFAJOO, L.; MCKAY, G. Methylene blue adsorption via maize silk powder: kinetic, equilibrium, thermodynamic and residual error analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 191-202. 2017.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y.S.; PITTMAN JR, C.U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. **Bioresource technology**, v. 160, p. 191-202. 2014.

MOUSSAVI, G.; KHOSRAVI, R. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 2182 – 2189. 2011.

MUSSATO, S.I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I.C. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v.43, p. 1-14. 2006.

MUSSATO, S.I.; FERNANDES, M.; ROCHA, G.J.M.; ÓRFÃO, J.J.M.; TEIXEIRA, J.A.; ROBERTO, I.C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. **Bioresource technology**, v.101, p. 2450-2457. 2010.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1980. **Drinking Water and Health**, vol.2. Washington, DC: The National Academies Press. Doi: <https://doi.org/10.17226/1904>.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2009. **Disposal of activated carbon from chemical agent disposal facilities**. Washington, DC: The National Academies Press. Disponível em: <https://www.nap.edu/read/12646/chapter/1#ii>. Acesso em 23/08/2018.

NATURALTEC – Tratamento de água e Meio Ambiente. Carvão ativado – ficha técnica. Disponível em: <http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado-Tecnicas-Seguranca.html>. Acesso em 09/04/2017.

NG, C.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M.; BANSODE, R.R.; LOSSO, J.N. Activated carbon from pecan Shell: process description and economic analysis. **Industrial crops and products**, v.17, p. 209-217. 2003.

NIKSIAR, A.; NASERNEJAD, B. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 106, p. 43-50. 2017.

NOWICKI, H. **Water Technology**. fev. 2016. Disponível em: <https://www.watertechonline.com/the-basics-of-activated-carbon-adsorption/>. Acesso em: 21/04/2017.

PBWORKS. **Processo de Fabricação da Cerveja**. Disponível em: <http://proascg11.pbworks.com/w/page/18657124/PROCESSO%20DE%20FABRICACAO%20C3%87%C3%83O%20DA%20CERVEJA>. Acesso em: 20 mai. 2016.

PEZOTI JUNIOR, O.; CAZETTA, A.L.; GOMES, R.C.; BARIZÃO, E.O.; SOUZA, I.P.A.F.; MARTINS, A.C.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V.C. Synthesis of ZnCl<sub>2</sub>- activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 166-176. 2014

PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L.; CLOIREC, P.; NGUYEN, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v.44, p. 2569-2577, 2006.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C. On the characterization of acids and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p.1215–1221, 1999.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; LEHOCINE, M.B.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 779-788. 2010.

REDDY, K.S.K.; SHOAIBI, A.A.; SRINIVASAKANNAN, C. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation from date palm pits. **New Carbon Materials**, v. 27, n. 5, p. 344-351. 2012.

REINOLD, M. R. **Manual Prático de cervejaria**. 1 ed. São Paulo: ADEN Editora e Comunicações Ltda. 1997.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Effect of porosity and functionality of activated carbon in adsorption**. In: ZHOU, L. Adsorption: Progress in fundamentals and application research. China, Tianjin: World Scientific, 2006.

ROCHA, P.D. **Avaliação comparativa de tratamentos termo-químicos visando a produção de adsorvente a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas**. 2014. 146 p. Dissertação de mestrado (Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M.A.; CALERO, M.; BLÁZQUES, G. Complete use of na agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive Stones as biosorbent of lead íons and reuse as fuel. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 740-751. 2015.

ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; CALVETE, T.; VESES, R.C. Applications of Brazilian pine-fruit Shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1213-1222. 2009.

RUTHVEN, M.D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v.1, p. 94-126, 1997.

SAFARIK, I.; HORSKA, K.; SAFARIKOVA, M. Magnetically modified spent grain for dye removal. **Journal of Cereal Science**, v.53, p. 78-80. 2011.

SCHRÖDER, E.; THOMASKE, K.; OECHSLER, B.; HERBERGER, S.; BAUR, S.; HORNING, A. Activated carbon from waste biomass. **Progress in Biomass and Bioenergy Production**. 444p. Intech. 2011.

SEIXAS, F.L.; GIMENES, M.L.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 172-179. 2016.

SILVA, F. **Activated Carbon Filtration**. Water Treatment Guide. Water Quality Products Magazine, 2000. Disponível em: [http://www.watertreatmentguide.com/activated\\_carbon\\_filtration.htm](http://www.watertreatmentguide.com/activated_carbon_filtration.htm). Acesso em: 06/05/2017.

SPAGNOLI, A.A.; GIANNAKOUDAKIS, D.A.; BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The

role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 465-471. 2017.

SOMASUNDARAM, S., SEKAR, K., GUPTA, V.K., GANESAN, S. Synthesis and characterization of mesoporous activated carbon from rice husk for adsorption of glycine from alcohol-aqueous mixture. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 416-425. 2013.

SUN, K.; JIANG, J.C. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. **Biomass & Bioenergy**, v.34, p. 539-544. 2010.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

THOMAS, K.R.; RAHMAN, P.K.S.M. Brewery wastes. Strategies for sustainability: a review. **Aspects of Applied Biology**, 80, pp. 147- 153. 2006. Disponível em: <tees.openrepository.com/tees/handle/10149/112860>. Acesso em: 14 mai. 2016.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Elsevier Science & Technology Books, abr. 1998.

TIMUR, S.; KANTARLI, I.C.; ONENC, S.; YANIK, J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 129-136. 2010.

TIMUR, S.; KANTARLI, C.; IKIZOGLU, E.; YANIK, J. Preparation of activated carbons from *Oreganum* stalks by chemical activation. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2636-2641. 2006.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; WARTELLE, L.H.; MCALOON, A. Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 197-203. 2000.

TRAN, H.N.; WANG, Y.; YOU, S.; CHAO, H. Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption on activated carbon: The importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 168-180. 2017.

UDDIN, T.; ISLAM, A.; MAHMUD, A.; RUKANUZZAMAN. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 53-60. 2009.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivative as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.

VANDERHEYDEN, S.R.H., VANREPPPELLEN, K., YPERMAN, J., CARLEER, R., SCHREURS, S. Chromium (VI) removal using in-situ nitrogenized activated carbon prepared from Brewers' spent grain. **Adsorption**, v. 24, p. 147-156. 2018.

VANREPPPELEN, K.; VANDERHEYDEN, S.; KUPPENS, T.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J.; CARLEER, R. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 7, p. 634-645. 2014.

WENG, C.; LIN, Y.; TZENG, T. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 412- 424. 2009.

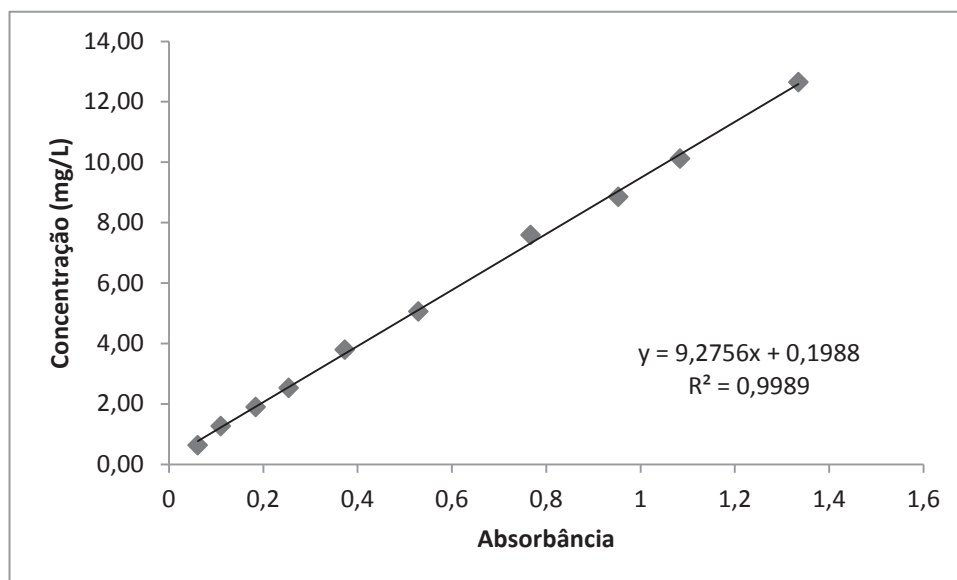
WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 3, n.1, p. 156-167, 2013.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Institute of Water Chemistry. De Gruyter. Dresden, Germany. 2012.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANGUI, R.B. **Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi**. 2013. 274 p. PhD Program in Environmental Science and Technology/ Biological Engineering. Department of Chemical Engineering, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, jul. 2013.

ZILLE, A. **Laccase reactions for textile applications**. 2005. 169p. Tese de doutorado em Engenharia Têxtil – Universidade do Minho, Portugal, setembro 2005.

**APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO****FIGURA 43 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ABSORBÂNCIA CONTRA A CONCENTRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO**

Fonte: o autor (2018).